

THÈSE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

présentée à la

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

par

Louis HAMON

Ingénieur E.N.S.I.C.

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

Sujet de la Thèse :

RÉACTIONS DE COMPLEXES ORGANO-CUIVREUX SUR LES HALOGENURES

Soutenue le 12 Juillet 1971 devant la Commission d'Examen

MM.	P. CADIOT	Président
	J. LEVISALLES	{ Examineurs
	J.F. NORMANT	

THÈSE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

présentée à la

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

par

Louis HAMON

Ingénieur E.N.S.I.C.

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

Sujet de la Thèse :

RÉACTIONS DE COMPLEXES ORGANO-CUIVREUX SUR LES HALOGENURES

Soutenue le 12 Juillet 1971 devant la Commission d'Examen

MM. P. CADIOT Président
J. LEVISALLES { Examineurs
J.F. NORMANT }

THÈSE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

présentée à la

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

par

Louis HAMON

Ingenieur E.N.S.I.C.

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR



Sujet de la thèse :

RÉACTIONS DE COMPLEXES ORGANO-CUIVREUX SUR LES HALOGENURES

Soutenue le 15 juillet 1971 devant la Commission d'Examen

MM. P. CADOT Président
J. LEVISALES
J. NORMANT
Examinateurs

TABLE DES MATIERES

Pages

CHAPITRE I : Introduction - Rappel des travaux antérieurs

1 - Réaction des acétylures cuivreux	1
2 - Réaction de R_2CuLi	3
3 - Réactions apparentées	9

CHAPITRE II : Nature des complexes $[R-Cu-X]^- Li^+$

1 - Constante de formation du complexe	12
2 - Structure des complexes du cuivre (I)	13
3 - Complexes linéaires des ions d_{10} , complexe $(R-Cu-CN)Li$	15
4 - Structure électronique de $Cu(CH_3)_2^-$	17
5 - Cas des complexes où $R=C_6H_5$ ou CN	21

CHAPITRE III : Réactions de complexes cuivreux sur les halogénures

1 - Réaction d'organo-cuivreux sur le bromo-9-fluorène	22
2 - Réaction de complexes cuivreux sur les bromoacétyléniques	24
3 - Réaction des complexes cuivreux sur les halogénures aliphatiques et aromatiques	26
4 - Réaction sur les bromures tertiaires	28
5 - Réaction des complexes cuivreux sur les α -bromocétones	32

CHAPITRE IV : Mécanismes de réaction de complexes et métaux de transition sur les halogénures

1 - Rappels : Additions oxydatives de complexes de métaux d_8 et d_{10}	39
2 - Mécanisme de la réaction des complexes cuivreux	43

<u>CONCLUSION</u>	57
-------------------	----

<u>PARTIE EXPERIMENTALE</u>	58
-----------------------------	----

<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	71
----------------------	----

CHAPITRE I

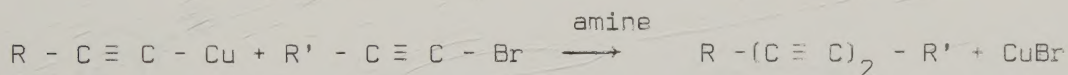
Introduction - Rappel des travaux antérieurs

I - Réactions des acétylures cuivreux.

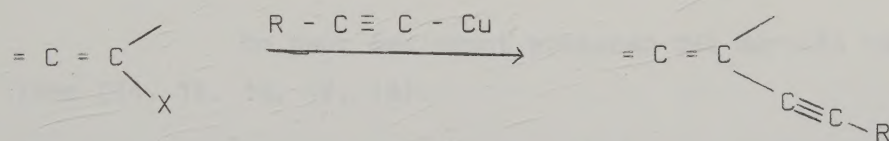
Parmi les organo-cuivreux, les plus accessibles sont les acétylures cuivreux qu'on peut préparer en phase aqueuse. Ils sont de plus solubles dans le DMF, la pyridine et d'autres amines.

Ces acétylures cuivreux réagissent plus ou moins facilement sur divers halogénures.

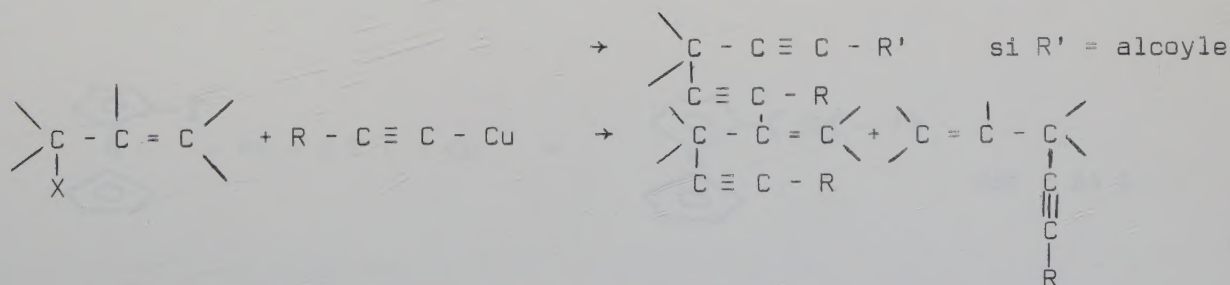
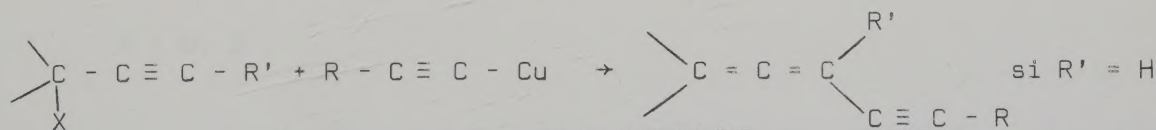
La réaction décrite par CADIOT et CHODKIEWICZ sur les bromoacétyléniques est la plus rapide (1).



Les réactions sur les bromures vinyliques et alléniques se font avec des rendements variables (2,3) :



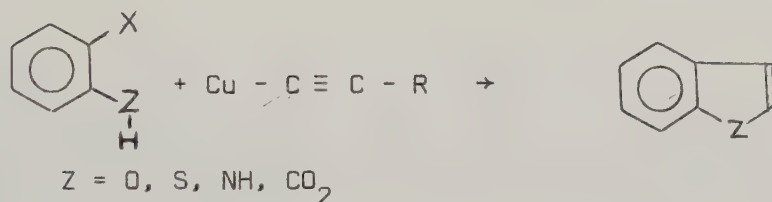
Avec les halogénures allyliques et propargyliques, la réaction peut se faire avec transposition (4,5,6,7,8).



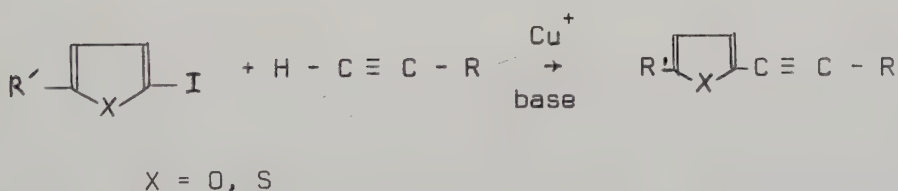
Les réactions sur les halogénures aromatiques ont été étudiées par CASTRO et coll. (9, 10, 11, 12, 13).



A partir des halo-arènes ortho substitués on peut synthétiser des hétérocycles avec de bons rendements.



On peut également préparer des dérivés hétérocycliques de l'acétylène (14, 15, 16, 17, 18).



La réaction est également possible sur l'iodo-ferrocène (19).

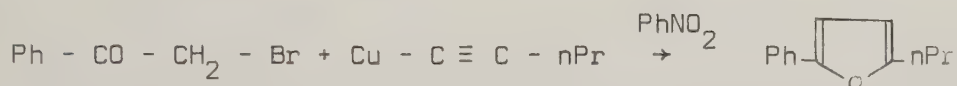


Enfin, les acétylures cuivreux réagissent :
sur les chlorures d'acides (20, 21) :



sur les bromures benzyliques (22)

sur les α -bromo-cétones (22) :



mais



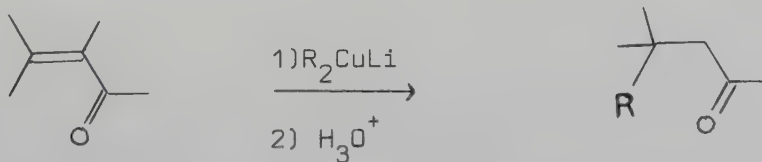
Par contre, les acétylures cuivreux ne réagissent pas sur les halogénures saturés ;

II - Réactions de R_2CuLi .

Les organo-cuivreux, $R-Cu$, étant en général peu solubles sont peu réactifs; ils réagissent cependant sur les chlorures d'acides et sur les bromures allyliques (23).

GILMAN a constaté que l'organo-cuivreux $R-Cu$ se dissolvait lorsqu'on ajoutait un équivalent d'alkyl-lithium $R-Li$ et le nouveau complexe "ate" obtenu R_2CuLi est plus réactif que l'organo-cuivreux correspondant $R-Cu$ (24).

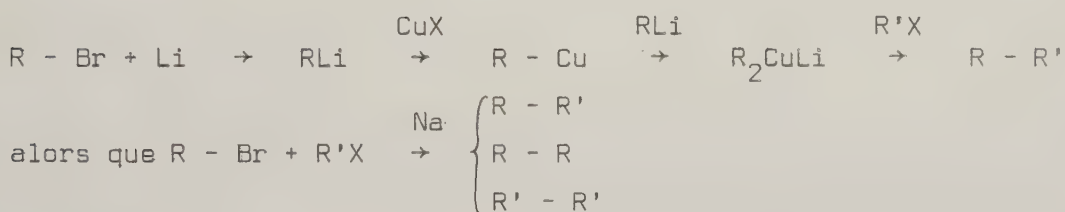
D'autre part, ses réactions sont sensiblement différentes de celles du lithien RLi . Ainsi, ce nouveau complexe donne une réaction d'addition 1-4 sur les cétones conjuguées (25, 26, 27, 28).



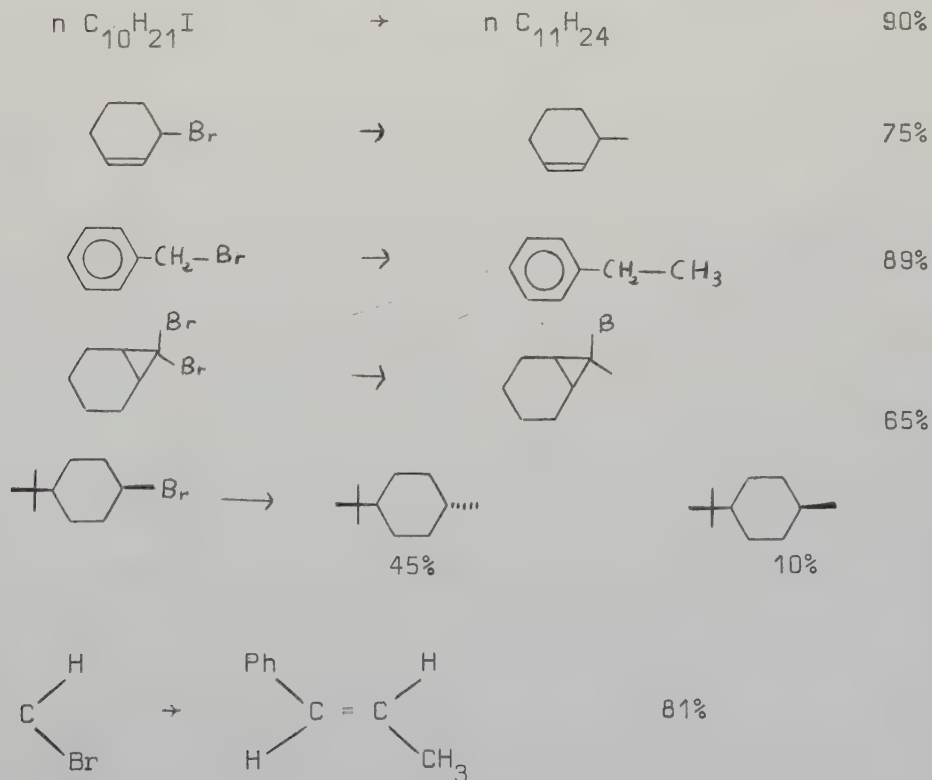
Par contre, il ne réagit pas sur les cétones simples.

1 - Condensation dissymétrique.

Ce complexe réagit sur les halogénures C - X pour former une liaison C-C, ce qui permet de faire une synthèse d'hydrocarbure dissymétrique à partir de deux halogénures, alors que la synthèse de WURTZ donne le mélange des 3 hydrocarbures.



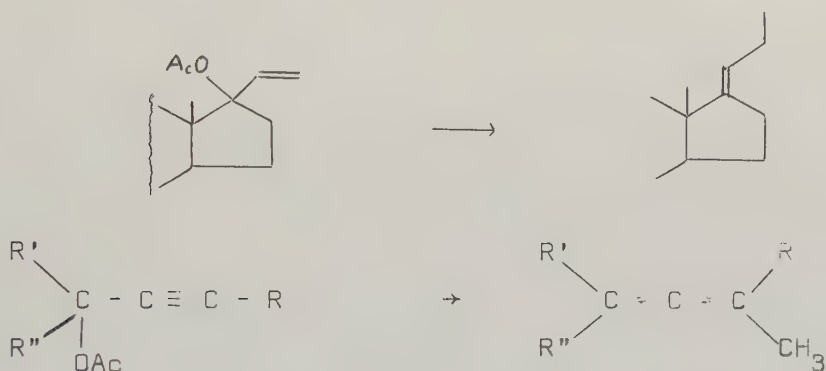
Les premières études de COREY (29) ont montré l'usage général de Me_2CuLi comme agent alcoylant des halogénures :



La stéréospécificité de cette dernière réaction est utilisée en synthèse (30).

WHITESIDES a montré, par ailleurs, que Ph_2CuLi réagissait sur les halogénures avec inversion de configuration (31).

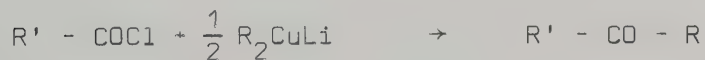
Les acétates propargyliques et allyliques réagissent également (32, 33, 34).



$(\text{CH}_3)_2\text{CuLi}$ réagit sur les époxydes comme les lithians (35).



La réaction d'organo-cuivreux et de complexes R_2CuLi sur les chlorures d'acides permet d'obtenir des cétones (36, 37, 38, 39, 40, 23).

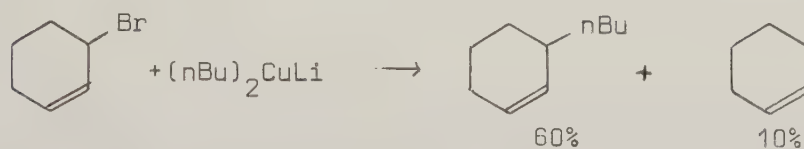


Il convient de noter que, dans la réaction sur les chlorures d'acides, les deux groupes alcoyles de R_2CuLi sont réactifs alors que dans la réaction sur les halogénures $\text{R}'\text{X}$ (R' = alcoyle, aryle, etc...) un seul groupe R entre en réaction.

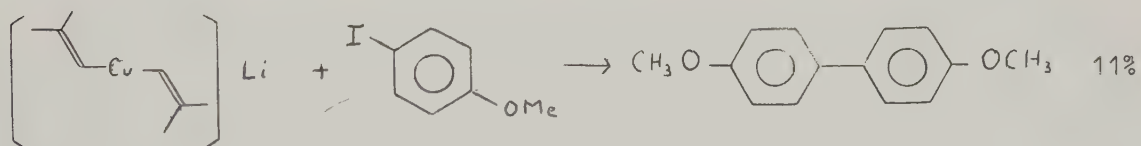
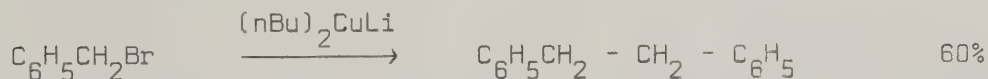
Réactions secondaires.

Lorsqu'on utilise des complexes cuivreux où $R \neq CH_3$, on observe un certain nombre de réactions secondaires. Ainsi, il peut y avoir :

- échange halogène-métal (41, 31):



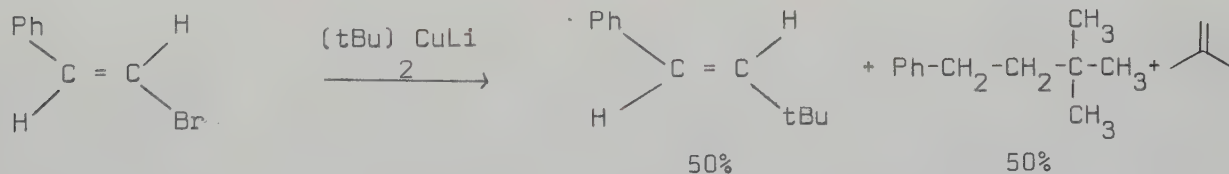
- doublement symétrique de l'halogénure (41, 42).



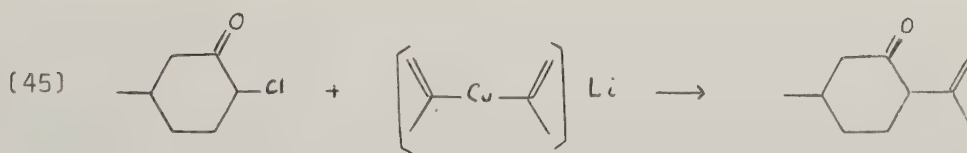
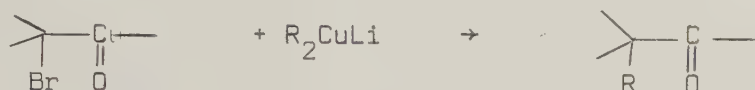
- élimination (41)



- réduction (43)

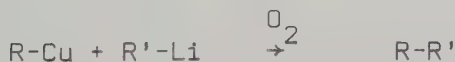
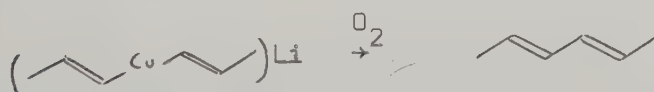


Les résultats de ces réactions sont parfois peu reproductibles, ainsi les α -bromo-cétones donnent parfois l'échange halogène-métal de façon prépondérante (41), parfois la réaction de doublement dissymétrique (44

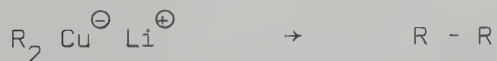


2 - Autres réactions des dialcyl ou diaryl cuprites de lithium R_2CuLi

Ces complexes sont facilement oxydables, on obtient le doublement symétrique comme lors de l'oxydation des acétylures cuivreux (réaction de GLASER) (31, 46).



Ils sont relativement peu stables et donnent lieu à une pyrolyse même à température ambiante.



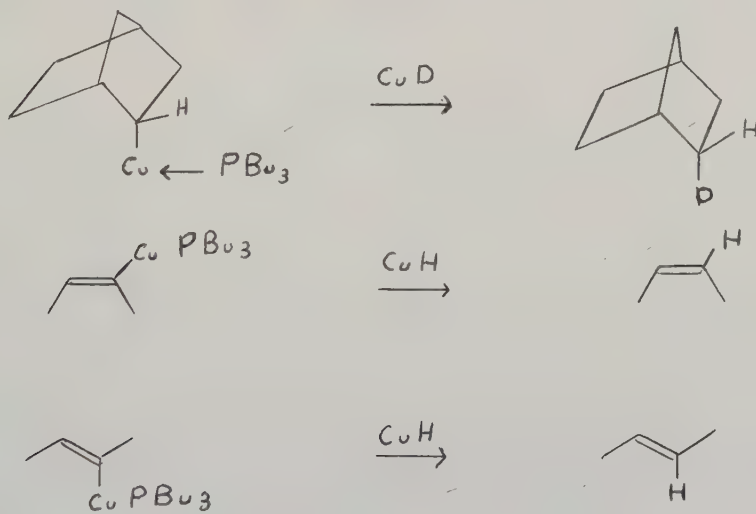
La pyrolyse de vinyl-cuivre se fait avec rétention de configuration (47, 48).



Ils donnent également les produits de dismutation (49) :



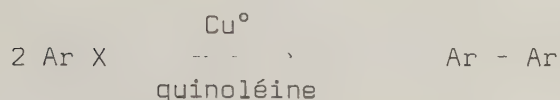
Par ailleurs, ils sont réduits par CuH (50).



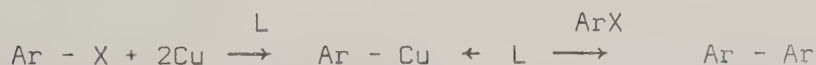
III - Réactions apparentées.

Le cuivre métallique et les sels cuivreux sont utilisés dans quelques synthèses à partir d'halogénures.

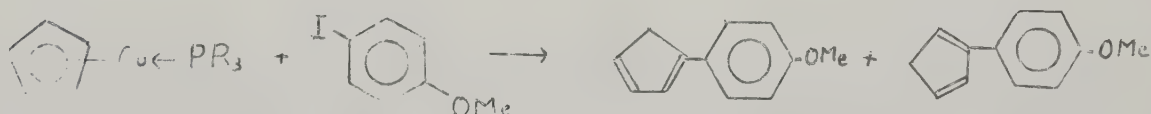
La réaction la plus importante est la synthèse d'ULLMANN (51, 52).



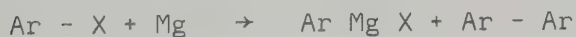
On a mis en évidence la formation intermédiaire de l'aryl-cuivre correspondant, complexé par la quinoléine (53, 54, 55, 56).



D'autres organo-cuivreux réagissent de la même manière, ainsi (57) :



NORMANT, en étudiant la préparation de magnésiens aryliques, a montré que la proportion de biphényle formé dans la réaction :



augmentait avec la teneur en cuivre du magnésium utilisé (58).

Par ailleurs, la condensation de magnésiens sur les halogénures est possible en présence de sels cuivreux. Bien qu'on n'ait pu isoler les complexes, on met en évidence de nouvelles espèces organo-métalliques par RMN et Infra-rouge (59, 60).

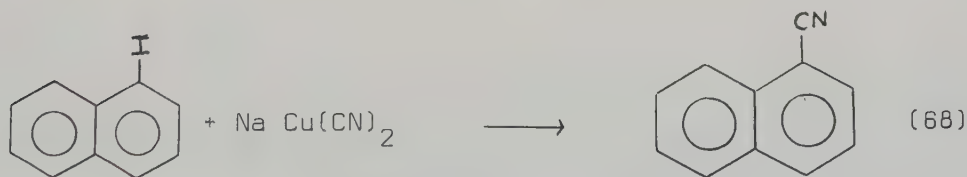
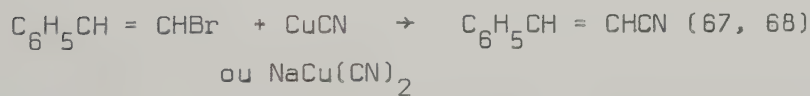
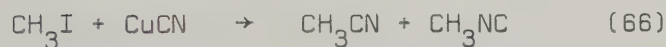
La condensation d'ULLMANN est l'analogue de la synthèse d'éthers par WILLIAMSON, en série aromatique, la présence de sels cuivreux est nécessaire dans ce cas (61, 62, 63).



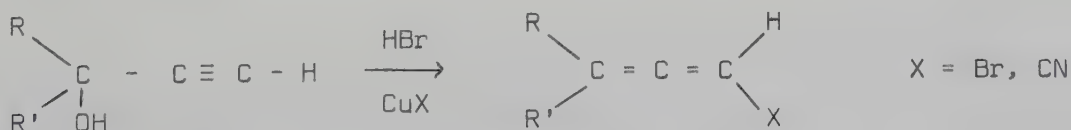
Les sels cuivreux peuvent servir d'échangeurs d'halogènes.



Le cyanure cuivreux et les complexes Cu(CN)₂[⊖] substituent CN aux halogènes.



On prépare ainsi les nitriles et bromures alléniques (69, 70, 71, 72).



L'examen des résultats de la littérature ne permet pas de proposer un mécanisme unique pour expliquer les résultats des réactions de complexes cuivreux sur les différents halogénures.

Il faut en effet expliquer d'abord la variation de la réactivité avec la nature de l'halogénure $R'X$ et du complexe $R-Cu-L$.

Il faut également déterminer les conditions qui entraînent la formation de produits de réactions secondaires: doublement de l'halogénure, échange halogène-métal.

Il faut enfin proposer un mécanisme qui, rendant compte des observations précédentes, permette également d'expliquer la stéréochimie de la réaction sur les bromures vinyliques et aliphatiques.

En vue d'établir un tel mécanisme, nous proposerons d'abord une structure électronique au complexe $R_2Cu^{\ominus}$. Cette étude nous permettra de prévoir d'autres complexes organo-cuivreux en particulier $(R-Cu-CN)Li$ que nous avons préparé et dont nous avons étudié les réactions sur divers halogénures.

Nous étudierons ensuite la réactivité de complexes cuivreux sur les bromo-acétyléniques et le bromo-9-fluorène; nous avons en effet constaté, d'après les résultats de la littérature, qu'il y avait une relation entre la réactivité des acétylures cuivreux sur les halogénures $R'X$ et la basicité de l'anion $R'^{\ominus}$ correspondant: plus $R'^{\ominus}$ est stable, plus l'halogénure serait réactif. Par ailleurs, nous étudierons les réactions sur divers halogénures aromatiques et aliphatiques.

Pour étudier la stéréochimie de la réaction, nous ferons réagir certains complexes cuivreux sur le bromo-1-adamantane.

Enfin, afin d'établir l'origine des réactions secondaires observées dans le cas d' α -bromocétones, nous étudierons la réaction de cuprites sur deux bromocétones.

A partir des résultats obtenus dans cette étude et de la structure proposée pour les complexes $R_2Cu^{\ominus}$, nous déduirons un mécanisme pour la réaction de cuprites sur les halogénures, en accord avec les réactions connues de complexes de métaux de transition.

CHAPITRE II

Nature des complexes $(R-Cu-X)^{\ominus} Li^{\oplus}$

Nature des complexes $(R-Cu-X)^{\ominus}Li^{\oplus}$

1 - Constante de formation du complexe.

On a vu que les réactions de $(CH_3)_2CuLi$ diffèrent sensiblement de celles du lithien CH_3Li .

L'équilibre $(CH_3CuCH_3)Li \rightleftharpoons CH_3Cu + CH_3Li$ serait donc en faveur du complexe.

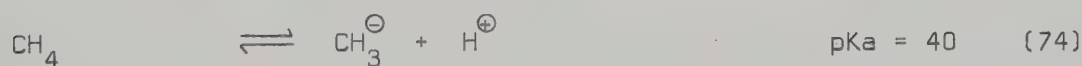
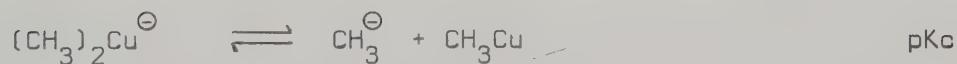
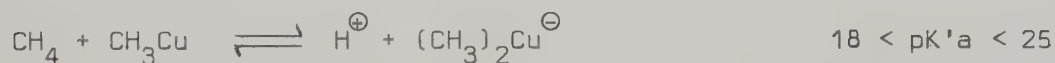
On peut évaluer la stabilité de ce complexe à l'aide des observations suivantes :

$(CH_3)_2CuLi$ donne un précipité de CH_3Cu et du méthane en présence d'alcools (pK_a des alcools ≈ 18).

Par contre, il n'énolise pas les esters :

 n'est pas épimérisé (pK_a d'un hydrogène en α d'un ester voisin de 25) (73).

On a la suite d'équilibres suivants :



$$K'a = \frac{[(CH_3)_2Cu^{\ominus}] [H^{\oplus}]}{RCH_4 \times [CH_3Cu]}$$

$$K_a = \frac{[CH_3^{\ominus}] [H^{\oplus}]}{RCH_4}$$

$$K_c = \frac{[\text{CH}_3^\ominus][\text{CH}_3\text{Cu}]}{[(\text{CH}_3)_2\text{Cu}^\ominus]} \quad \text{d'où } K_c = K_a/K'a$$

et $pK_c = pK_a - pK'a$ soit $15 < pK_c < 22$.

La concentration en CH_3Li est donc faible ce qui explique l'absence de réaction 1-2 sur le carbonyle des cétones conjuguées.

2 - Structure des complexes du cuivre (I).

Le cuivre (I) a une structure électronique $3d_{10}$, il peut donc avoir : une coordination 2 (complexes linéaires d'hybridation sp).

une coordination 3

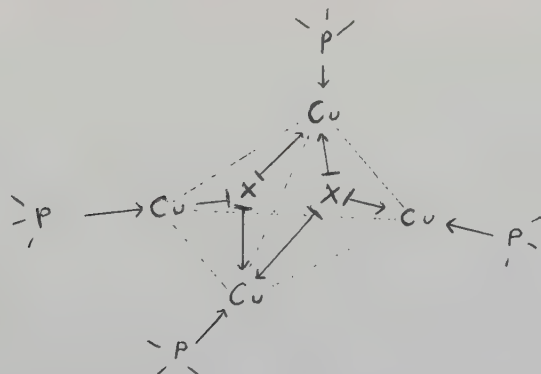
une coordination 4 (tétraèdre sp_3).

La plupart des complexes de Cu^+ sont tétraédriques, lorsque les ligandes forment des liaisons Π avec Cu^+ (75, 76, 77).

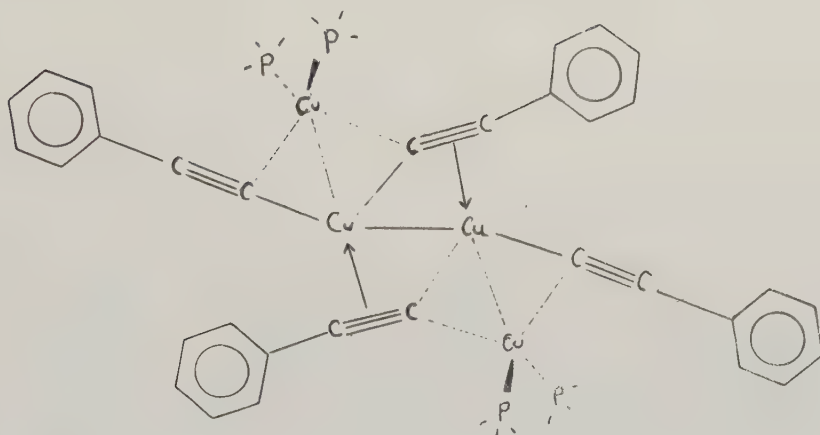
On a proposé pour les complexes R_2CuLi des structures de tétramères, $(\text{R}_2\text{CuLi})_4$, par analogie avec les complexes $(\text{R}_3\text{PCuX})_4$ et $(\text{R}_3\text{P-Cu-C}\equiv\text{C-R}')_4$ (26).

Il faut d'abord remarquer que ces tétramères n'ont pas la même structure.

L'un est tétraédrique (76).

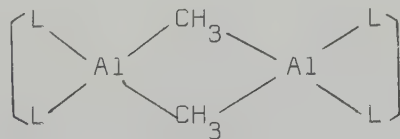


L'autre plan (78).



De plus, dans ces complexes, les ligandes $X^{\ominus}$ et $-C \equiv C^{\ominus}$ possèdent des doublets libres ou des électrons Π et peuvent donc former des liaisons pontées.

Par contre $CH_3^{\ominus}$ possède un seul doublet σ qui est utilisé dans la coordination avec $Cu^{\oplus}$. $CH_3^{\ominus}$ ne forme des liaisons pontées que dans des liaisons du type

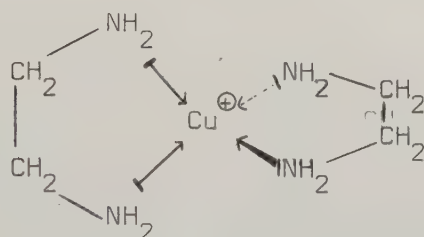


(79,80).

3 - Complexes linéaires des ions d10, complexe (R Cu CN)Li.

En général, on constate que les ligandes de type σ donnent avec les ions $\text{Cu}^{\oplus}$ des complexes linéaires L-Cu-L, plutôt que des complexes tétraédriques.

Ainsi $\text{Cu}^{\oplus}$ n'est pas complexé par l'éthylène diamine, même en excès, il ne se forme donc pas



Par contre, on a un complexe $\text{Cu}^{\oplus}$, $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2$ qui peut être linéaire (81).

La tendance à la linéarité, dans les complexes de métaux d_{10} , est liée à la faible différence d'énergie entre les orbitales nd et $(n+1)s$ comme l'a montré ORGEL (82).

On admettra donc que $(\text{CH}_3\text{CuCH}_3)^{\ominus}\text{Li}^{\oplus}$ est linéaire, solvato et non complexé par de l'éther.

Par ailleurs, H. RIVIERE a montré que lors de la formation de RCu , par addition d'un équivalent de RLi à CuX , la solution surnageant l'organo-cuivreux contient une espèce possédant les mêmes propriétés que R_2CuLi , à laquelle elle attribue la stoechiométrie $(\text{R-Cu-X})\text{Li}$. Cependant, la concentration en $(\text{R Cu X})\text{Li}$ est faible (83,28).

Pour $\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$, l'équilibre $(\text{R-Cu X})\text{Li} \rightleftharpoons \text{RCu} + \text{LiX}$ est donc en faveur de l'organo-cuivreux.

De même avec $\text{R}'\text{O}^{\ominus}$.

Par contre si $X^{\ominus} = \text{CH}_3^{\ominus}$, $\text{C}_6\text{H}_5^{\ominus}$, il y a complexation totale.

On sait que, dans la série spectrochimique, l'ordre des ligandes exerçant un champ cristallin, Δ_o , croissant est le suivant : (84)

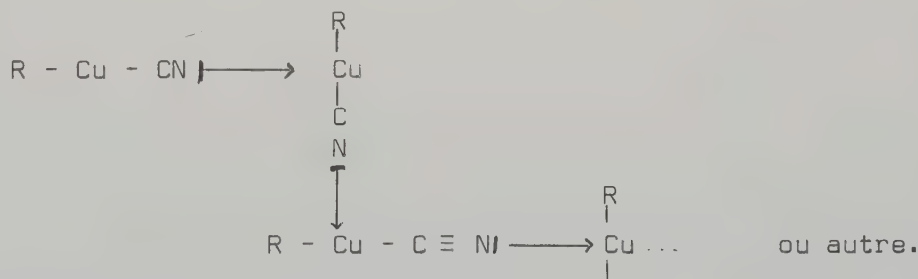


Dans un champ cristallin linéaire, l'orbitale d_z^2 (z étant l'axe de la molécule) possède la plus haute énergie (85).

Donc, plus le ligande exercera un champ cristallin fort (Δ élevé), plus proches seront les orbitales nd_z^2 et $(n+1)s$, donc la tendance à la linéarité sera plus grande.

Ainsi Zn^{++} forme en solutions aqueuses des complexes tétraédriques $\text{Zn}(\text{en})_2^{++}$ et même octaédriques $\text{Zn}(\text{en})_3^{++}$, l'éthylène diamine exerçant un champ relativement faible, par contre les alcoyl-zincs R_2Zn , préparés en solution étherée sont linéaires et non complexés par Et_2O , les ligandes $\text{R}^{\ominus}$ exerçant un champ très fort. On peut distiller les composés R_2Zn et ils sont stables.

Parmi les ligandes exerçant un champ fort, on a également $\text{CN}^{\ominus}$ (84). Certes, $\text{CN}^{\ominus}$ possède des électrons n de l'azote et des électrons π en plus du doublet σ qui le lie au métal, et il pourrait donc donner des complexes polynucléaires du type



On connaît également des complexes de coordinence 4 de $\text{Cu}^{\oplus}$ avec $\text{CN}^{\ominus}$, tels $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ (86) et $\text{CH}_3\text{Cu}(\text{CN})[\text{P}(\text{OEt})_3]_2^{\ominus}$ (27).

Cependant, lorsqu'on utilise $\text{CN}^{\ominus}$ comme ligande en l'absence d'excès de $\text{CN}^{\ominus}$ ou d'autres ligandes II tels que PR_3 ou $\text{P}(\text{OR})_3$, on peut s'attendre à la formation d'un complexe $(\text{R}-\text{Cu}-\text{CN})^{\ominus}$ linéaire.

Nous avons effectivement observé qu'il suffit d'ajouter un seul équivalent de CH_3Li à CuCN pour obtenir la dissolution totale de CuCN , alors qu'il en faut deux pour dissoudre CuI .

On peut également prévoir la formation d'autres complexes mixtes tels que $\text{CH}_3\text{Cu}(\text{CO})$ et $\text{CH}_3\text{Cu}(\text{NO})$, CO et NO exercent en effet des champs cristallins très forts.

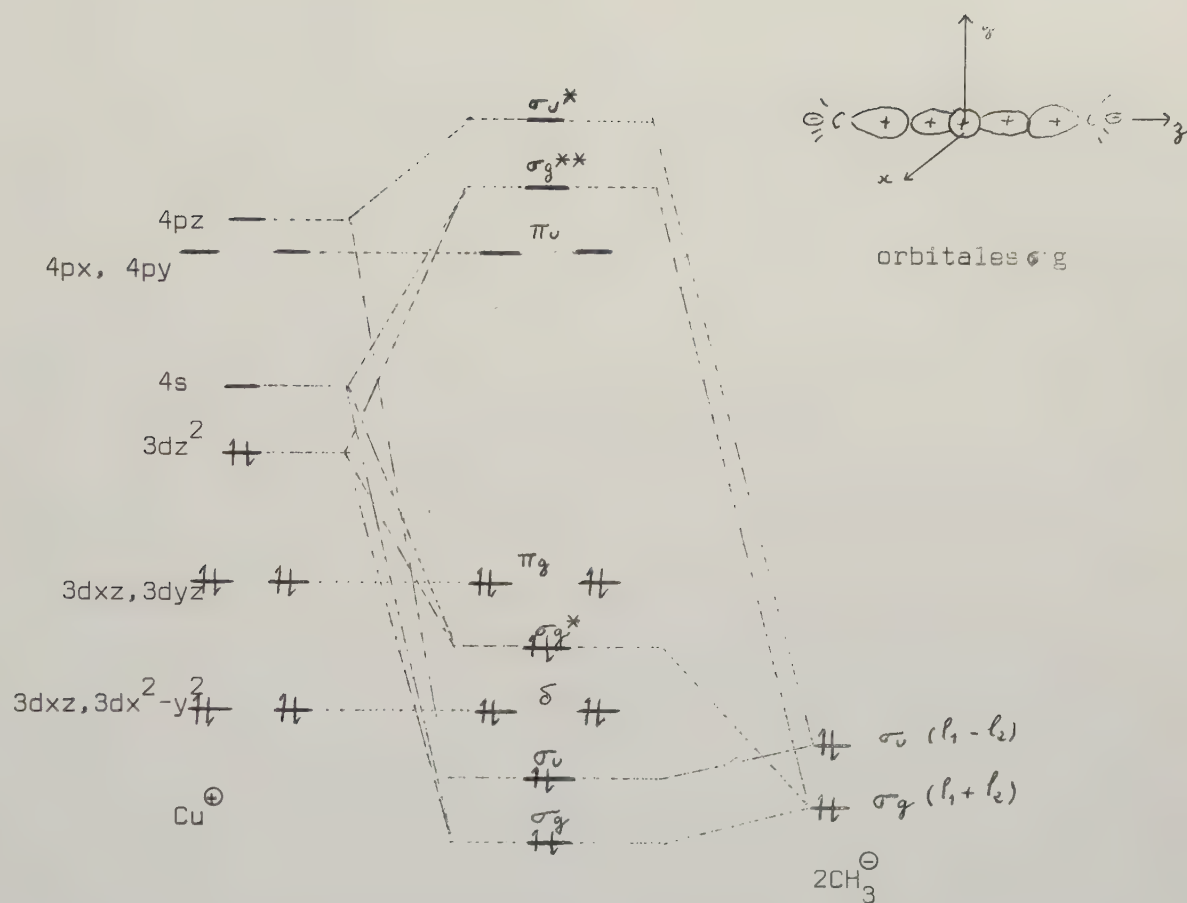
$\text{H}^{\ominus}$ exerce un champ cristallin voisin de celui de $\text{CH}_3^{\ominus}$; une tentative pour former un complexe $(\text{CH}_3\text{CuH})\text{Li}$ à partir de CH_3Li et de CuH , s'est soldée par un échec; ceci est sans doute dû à la forte énergie réticulaire de CuH solide, ce qui entraînerait une solubilisation très lente (87).

Cependant dans ce cas, le mélange hétérogène CuH + solution de méthyl-lithium réagit un peu sur le bromobenzène, on observe en fin de réaction des traces de benzène et de toluène.

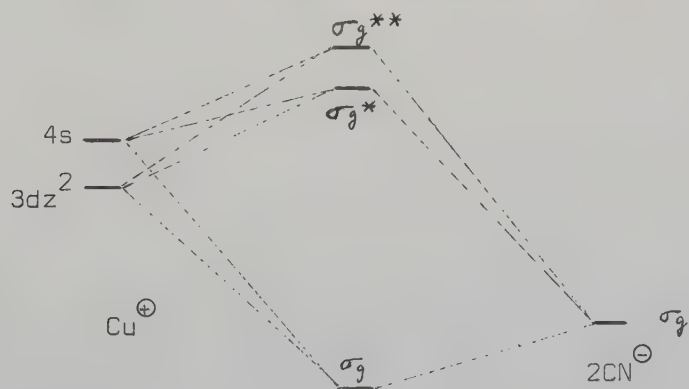
De même, il a été impossible de préparer un complexe $(\text{CuH}_2)\text{Li}$ à partir de CuH et de LiH .

4 - Structure électronique de $\text{Cu}(\text{CH}_3)_2^{\ominus}$.

$(\text{CH}_3)_2\text{Cu}^{\ominus}$ est l'un des complexes les plus simples des métaux de transition, le plus simple serait $\text{CuH}_2^{\ominus}$. Il appartient au groupe de symétrie $D_{\infty h}$, on peut tracer approximativement le diagramme d'orbitales moléculaires suivant :



La seule incertitude réside dans la position de l'orbitale "non liante" σ_g^* . Dans le diagramme d'orbitales moléculaires proposé pour $\text{Cu}(\text{CN})_2^{\ominus}$ (86), cette orbitale est nettement antiliante.



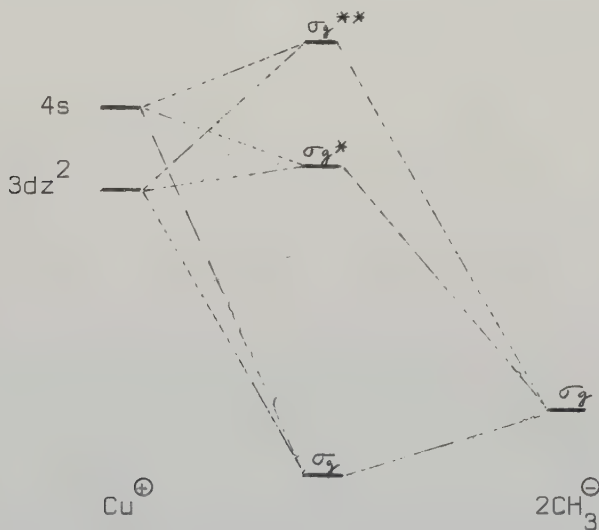
Orbitales σ_g de $\text{Cu}(\text{CN})_2^{\ominus}$ d'après (86).

On remarquera toutefois que l'orbitale σ_g liante est très éloignée de $3d_{z^2}$ et $4s$; ces deux niveaux étant relativement proches, leur participation dans σ_g est à peu près équivalente et faible.

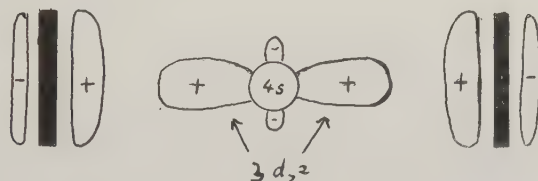
Par contre, dans l'orbitale antiliante σ_g^{**} , la participation des orbitales des 2 ligandes est faible, elle est donc proche des orbitales $4s$ et $3d_{z^2}$; mais, comme elle est antiliante, elle est plus proche de l'orbitale $4s$. L'orbitale σ_g^{**} aura donc un caractère $4s$ très important.

L'orbitale "non liante" qui reste, σ_g^* , aura donc surtout un caractère $3d_{z^2}$ et on peut, dans ce cas, avoir deux diagrammes rendant compte de cette dernière propriété:

- soit le premier diagramme proposé où l'orbitale σ_g^* est stabilisée par rapport à d_{z^2} .
- soit un diagramme où σ_g^* est situé entre $3d_{z^2}$ et $4s$, plus proche de $3d_{z^2}$.



On sait toutefois que, dans des complexes tels que le terrocène ou le dibenzène chrome, on a le même système d'orbitales a_{1g} où l'on combine les orbitales $3dz^2$ et $4s$ du métal aux orbitales π les plus stables des noyaux cyclopentadiényle ou benzène.



Le calcul donne dans les deux cas une forte stabilisation de l'orbitale "non liante" a_{1g}^* par rapport à $3dz^2$, si bien qu'elles sont situées au dessous des orbitales dxz et dyz (88).

Ceci est également en accord avec les propriétés magnétiques des différents métallocènes (89,90).

L'orbitale la plus haute occupée serait donc une orbitale π_g dégénérée (dxz , dyz). La plus basse vacante serait une orbitale π_u^* dégénérée (px , py).

Pour vérifier ces hypothèses, nous avons tenté de prendre le spectre électronique d'une solution de Me_2CuLi . Malheureusement, il a été impossible d'obtenir une solution assez diluée de concentration connue, ces solutions étant rapidement oxydables.

Or, une transition $\pi_g \rightarrow \pi_u^*$ est permise par toutes les règles de sélection, on doit donc s'attendre à un coefficient d'extinction molaire élevé (10^5 à 10^6). Les solutions que nous avons utilisées absorbent fortement dès 300nm.

5 - Cas des complexes où $R = C_6H_5$ ou CN .

Dans le cas où $R^\ominus$ possède des électrons Π ($C_6H_5^\ominus$ et $CN^\ominus$), on peut avoir recouvrement des orbitales $3dxz$ ou $3dyz$ par les électrons Π , ainsi que le recouvrement des orbitales $4px$ ou $4py$.



Dans ce cas, il y aurait stabilisation des orbitales dxz ou dyz et l'orbitale la plus haute occupée peut être une orbitale σ (dz^2 ; s ; σ_g). La construction du diagramme d'orbitales moléculaires à partir de considération simples ne peut être faite comme dans le cas de $(CH_3)_2Cu^\ominus$.

CHAPITRE III

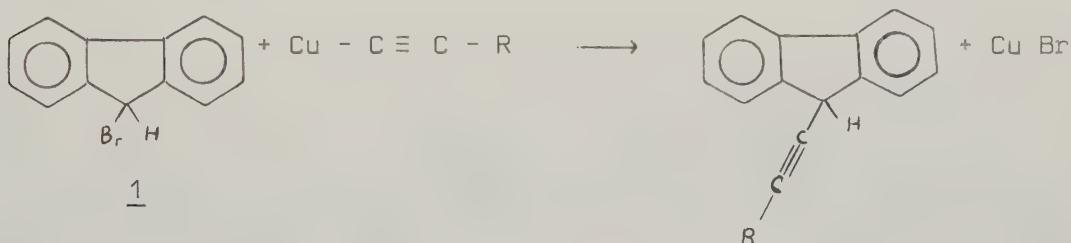
Réactions de complexes cuivreux
sur les halogénures.

Réactions de complexes cuivreux sur les halogénures.

1 - Réactions d'organo-cuivreux sur le bromo-9-fluorène.

Nous avons remarqué que les acétylures cuivreux réagissaient d'autant mieux que les halogénures auxquels ils étaient opposés, $R'-X$, donnaient plus facilement l'anion $R'^{\ominus}$.

L'anion fluorényl est peu basique, on doit donc s'attendre à une réaction rapide des acétylures cuivreux sur le bromo-9-fluorène.

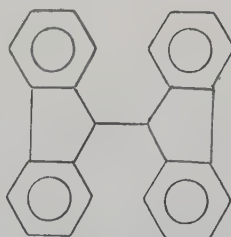


Or, dans cette réaction, nous n'observons pas la formation du produit de condensation dissymétrique.

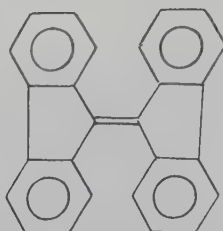
Les seuls produits de la réaction sont :

le diacétylénique $\text{R}-\text{C} \equiv \text{C} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{R}$ 2

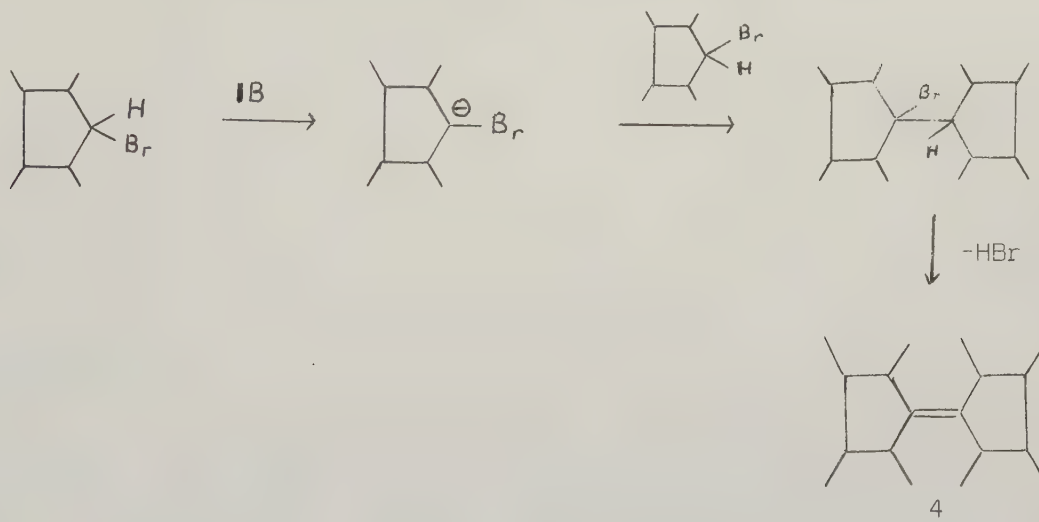
le bisfluorényl



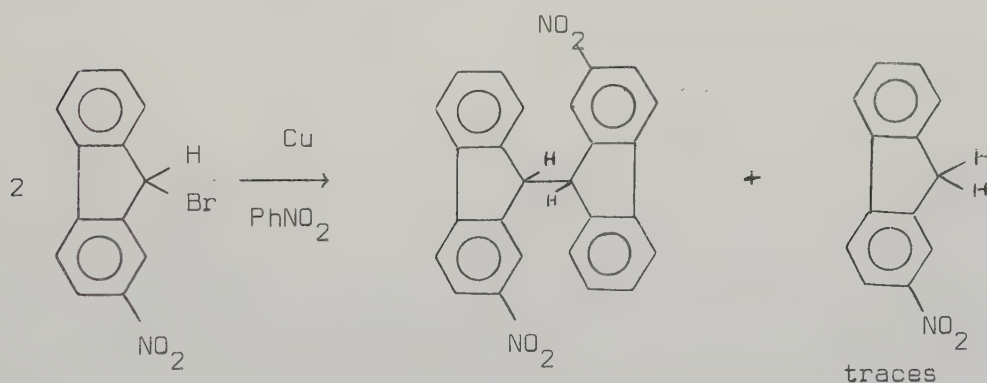
le bisfluorénylidène



Ce dernier produit se forme par ailleurs dans le milieu réactionnel (basique) en l'absence de sels cuivreux.



On sait, d'autre part, que les bromo-9-fluorènes donnent lieu à une réaction de type Ullmann (91).



Les complexes du méthyl-cuivre : $(\text{CH}_3)_2\text{CuLi}$ et $(\text{CH}_3\text{CuCN})\text{Li}$ conduisent au même type de résultats.

Il ne se forme pas de bisfluorénylidène, ce qui semble indiquer que $\text{Me}_2\text{Cu}^\ominus$ n'est pas très basique.

Le produit principal est le bisfluorényle 3.

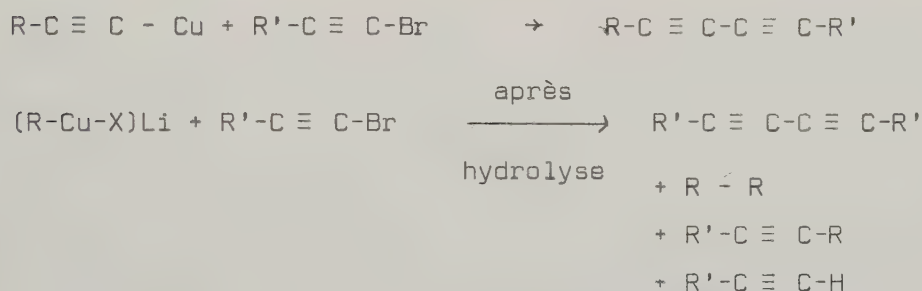
On observe des traces < 5% de méthyl-9-fluorène et de fluorène.

2 - Réaction de complexes cuivreux sur les bromoacétyléniques.

La réaction la plus rapide des acétylures cuivreux sur les halogénures est celle de CADIOT et CHODKIEWICZ: réaction sur les bromoacétyléniques.

La réaction de complexes alcoyl- ou aryl-cuivre (I) sur les bromoacétyléniques conduit à des résultats différents (cf Tableau).

En effet, si la réaction est rapide, comme dans le cas des acétylures cuivreux, on observe ici la formation de produits de doublement symétrique, alors que dans la réaction de CADIOT et CHODKIEWICZ, on a uniquement la condensation dissymétrique.



Les proportions respectives de ces produits dépendent de R et X.

Pour $X^{\ominus} = CN^{\ominus}$, la proportion de condensation dissymétrique est plus élevée que pour $X^{\ominus} = C_6H_5^{\ominus}$.

Elle est également importante dans le cas où $R^{\ominus}$ est un méthyl.

La présence de l'acétylénique vrai $R'-C \equiv C - H$ en fin de réaction montre que l'on a échange halogène métal dans cette réaction. Il peut provenir de l'hydrolyse d'une espèce $[R'-C \equiv C - Cu_I - Y]$.

Réaction de complexes cuivreux sur le bromo-phénylacétylène.

$(R-Cu-X)^{\ominus}$	$Ph-C \equiv C-H$	$Ph-C \equiv C-R$	$(Ph-C \equiv C)_2$	R-R
$(Ph\ Cu\ CN)^{\ominus}$	29%	28%	43%	22%
$(Ph\ Cu\ Ph)^{\ominus}$	29%	18%	52%	34%
$(CH_3\ Cu\ CN)^{\ominus}$	traces	50%	50%	-
$(CH_3\ Cu\ CH_3)^{\ominus}$	traces	70%	-	(1)

(1) Autres produits non identifiés.

3 - Réactions des complexes cuivreux sur les halogénures aliphatiques et aromatiques.

Beaucoup d'études sur les réactions d'organo-cuivreux sur divers halogénures ont été faites.

Nous avons repris un certain nombre de ces réactions afin de déterminer avec précision les réactions secondaires qui ont lieu dans un certain nombre de cas.

D'autre part, nous avons, au cours de notre étude sur la structure des complexes organo-cuivreux, prévu l'existence d'un complexe $(R-Cu-CN)^{\ominus}$; nous avons donc repris un certain nombre de réactions du type $(R-Cu-R)Li + R'-X$ et nous les avons comparées aux réactions correspondantes $(R-Cu-CN)Li + R'-X$.

Les résultats que nous avons obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant.

On peut en tirer un certain nombre de conclusions :

1 - Les réactivités de $(R-Cu-R)^{\ominus}$ et $(R-Cu-CN)^{\ominus}$ sont comparables, ce qui semble indiquer que dans $(R-Cu-R)Li$ un seul groupe R est réactif; il est en effet indispensable d'utiliser un grand excès de $R_2Cu^{\ominus}$ pour obtenir un rendement appréciable (5 équivalents soit 10 RLi par R'X si on utilise CuI, soit 5RLi par R'X si on utilise CuCN).

2 - En série aliphatique on a l'ordre de réactivité déjà constaté (31) :



Par contre que X soit du brome ou de l'iode, la réactivité est comparable, du moins en ce qui concerne les halogénures d'alcoyle primaires.

En série aromatique, l'iodure est plus réactif que le bromure.

3 - Lorsqu'on fait réagir un complexe du phényl cuivre sur un halogénure, il se forme souvent du biphényl, soit par pyrolyse du complexe cuivreux, soit par réaction secondaire. On note toutefois qu'il s'en forme moins lorsque la réaction se fait sur un bromure d'alcoyle que lorsqu'on utilise l'iodure correspondant.

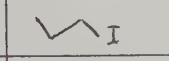
4 - En série aromatique, on a l'ordre de réactivité $\text{ArI} > \text{ArBr}$ ce qui est l'ordre opposé à celui d'une substitution nucléophile sur un halogénure aromatique.

5 - Lorsqu'on fait réagir un mélange équimoléculaire d'iodobenzène et d'iodopropane, l'iodopropane est le plus réactif.

6 - Dans aucune des réactions de $(\text{R-Cu-CN})\text{Li}$ on ne note la présence ni de R-CN , ni de R'CN .

7 - Quand on fait réagir un complexe cuivreux mixte, tel que $(\text{CH}_3\text{CuC}_6\text{H}_5)^\ominus$ sur un halogénure R'X , on note la formation de R'CH_3 en proportion plus importante que $\text{R'C}_6\text{H}_5$. Il ne se forme pas de biphényle dans cette réaction, par contre on note la présence de toluène.

Réaction de complexes cuivreux sur les halogénures aliphatiques et aromatiques.

$(R-Cu-L)^{\ominus}$	$R'X$	$T^{\circ}C$	t hrs	Taux de conversion de $R'X$	$R-R'$	$R-R$	$R'-R'$	$R'H$
CH_3CuCN	C_6H_5Br	36°	18	0				
CH_3CuCH_3		20°	16	8%	3,5%			4,5%
CH_3CuCN		20°	16	4%	3%			
CH_3CuCN	C_6H_5I	20°	90	66%	(b)		66%	
C_6H_5CuCN	C_6H_5I	20°	41	64%		64%		
$C_6H_5CuC_6H_5$	C_6H_5I	20°	96	74%		74%		
C_6H_5CuCN	CH_3I	20°	41	(a)	(b)	6%		
$C_6H_5CuC_6H_5$	CH_3I	20°	24	(a)	(b)	5,4%		
C_6H_5CuCN		20°	72	8%	8%	27%		
C_6H_5CuCN		20°	48	42%	42%	25%		
C_6H_5CuCN		20°	48	47%	47%			
C_6H_5CuCN	C_6H_5I	36°	48	20%		20%		
				75%	75%			
$C_6H_5CuCH_3$		20°	48	100%	31%PhR' 69%MeR'	(c)		
$C_6H_5CuC_6H_5$		20°	48	88%	36%	40%		52%

a - étant donnée la volatilité de CH_3I , il a été impossible de le doser à la fin de la réaction.

b - le toluène ne peut être dosé avec précision.

c - il ne se forme pas de biphényle, on note cependant la formation de toluène qu'on ne peut doser avec précision.

4 - Réaction sur les bromures tertiaires.

Nous avons vu précédemment que les complexes cuivreux réagissaient difficilement sur les halogénures secondaires. Des études antérieures (31) ont également montré que les réactions sur les halogénures tertiaires se faisaient avec de mauvais rendements.

Nous avons donc étudié la réaction de Me_2CuLi , puis celle d'autres complexes cuivreux sur le bromo-1-adamantane 5. Cette étude permet en outre, de préciser la stéréochimie de la réaction; en effet, le bromo-1-adamantane ne peut réagir qu'avec rétention de configuration.

On observe les faits suivants :

a - la réaction de formation du méthyl-1-adamantane 6 est lente, ce qui correspond à l'ordre habituel de réactivité $\text{CH}_3\text{X} > \text{RCH}_2\text{X} > \text{RR}'\text{CHX} > \text{RR}'\text{R}''\text{CX}$.

b - Cependant, la réaction a lieu avec un rendement convenable, on a donc réaction avec rétention de configuration.

c - Dans cette réaction il se forme des traces d'adamantane.

Cependant, cet adamantane ne provient pas de l'hydrolyse d'un adamantyl cuivre, en effet par addition de $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ au milieu réactionnel avant hydrolyse on n'obtient pas d'éthyl-1-adamantane.

D'autre part, par oxydation du milieu réactionnel avant hydrolyse on n'obtient ni adamantanol-1, ni bis adamantyl 1-1', produits normaux de l'oxydation de



Nous avons par ailleurs, vérifié que le bromo-1-adamantane ne réagit pas, dans les conditions de la réaction, sur le méthyl-lithium pour donner du méthyl-1 adamantane, il se forme cependant, dans ce cas, l'adamantane.

Dans les mêmes conditions, le diphénylcuprite de lithium ne réagit pas sur le bromoadamantane, qui reste inaltéré (il ne se forme pas d'adamantane).

Cependant, ce manque de réactivité de Ph_2CuLi ne provient peut-être pas de l'impossibilité d'une réaction avec inversion de configuration. En effet, Ph_2CuLi ne réagit pas sur le bromure de tertiobutyle dans les mêmes conditions: quel que soit le réactif en excès (Ph_2CuLi ou $(\text{CH}_3)_3\text{CuBr}$) on n'obtient pas de traces de tertiobutyl-benzène.

Les autres complexes cuivreux du méthyl-cuivre donnent des résultats comparables : $(\text{CH}_3\text{CuCN})\text{Li}$ donne du méthyl adamantane avec un rendement comparable à $(\text{CH}_3)_2\text{CuLi}$ ce qui confirme le fait que dans ce dernier complexe un seul méthyle est utilisable. $(\text{CH}_3\text{CuC}_6\text{H}_5)\text{Li}$ fournit également du méthyl adamantane, on ne note pas de phényladamantane dans cette réaction.

De ces résultats, on peut tirer les conclusions suivantes :

- La réaction de $(\text{CH}_3)_2\text{CuLi}$ sur les halogénures peut se faire avec rétention de configuration.
- La réaction de complexes $\text{R}_2\text{Cu}^\ominus$ sur des composés $\text{R}'\text{X}$ ne peut se faire que si $\text{R}'^\ominus$ et $\text{R}^\ominus$ sont de basicités comparables. Les anions adamantyl $^\ominus$ et tertiobutyl $^\ominus$ étant tertiaires sont très basiques (92).

$\text{CH}_3^\ominus$ est moins basique, mais réagit quand même sur le bromo-adamantane, par contre $\text{C}_6\text{H}_5^\ominus$ est trop peu basique pour réagir sur le bromure de tertiobutyle.

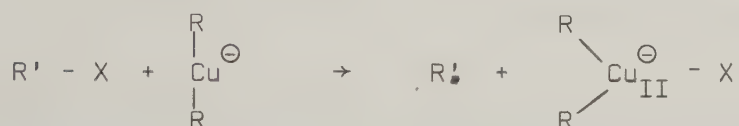
Ceci explique également la réactivité des acétylures cuivreux sur les différents halogénures:

Réactions sur le bromo-1-adamantane.

Réactif	Cu/R'Br	temps de réaction	Adamantane	Me-1-adamantane	Br-1-adamantane
Me ₂ CuLi	1	72 heures	-	30	70
Me ₂ CuLi	2,5	72 "	5	45	50
Me ₂ CuLi	4	96 "	10	80	10
Me Li	$\frac{\text{MeLi}}{\text{R'Br}} \frac{5}{1}$	96 "	30	0	70
(MeCuCN)Li	2	96 "	-	17	83
(MeCuCN)Li	4	96 "	-	35	65
(MeCuPh)Li	4,5	96 "	-	55	45

Ils sont très réactifs sur les bromoacétyléniques, moins sur les halogénures aromatiques et ne réagissent pas sur les composés R-X où R est saturé.

- Ces résultats semblent exclure un mécanisme radicalaire, en effet le radical adamantyl est particulièrement stabilisé sans doute par hyperconjugaison (93) et l'ordre de réactivité pour



serait bromoadamantane > R'' - CH₂ - Br
ce qui n'est pas le cas.

5 - Réactions des complexes cuivreux sur les α-bromocétones.

On a vu dans l'introduction que l'étude de la réaction des complexes cuivreux sur les α-bromocétones conduisaient à des résultats contradictoires.

Nous avons donc repris cette étude en faisant réagir les complexes (CH₃)₂CuLi, (CH₃CuCN)Li, (C₆H₅)₂CuLi et (C₆H₅CuCN)Li sur le bromo-camphre ;

par ailleurs, pour identifier les espèces présentes dans le milieu réactionnel avant hydrolyse, nous avons soumis ce mélange à une réaction sur l'iodure de méthyle et à une réaction d'oxydation.

Nous avons également étudié la réaction de $(CH_3)_2CuLi$ sur le bromure de p-chlorophénacyle.

On s'est servi des complexes méthylés et phénylés du cuivre I, car on sait que les réactions d'échange halogène-métal sont favorisées lorsqu'on utilise des complexes alcoyl-cuivre plus basiques: $(n Bu)_2CuLi$, etc... (41).

Réactions sur le bromo camphre 7.

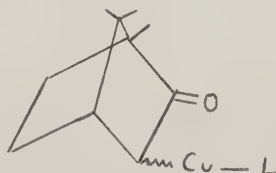
Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

$(R-Cu-L)Li$	Traitement	Camphre <u>8</u>	Me-3-camphre <u>9</u>	OH-3-camphre <u>10</u>	dimère <u>11</u>
$(CH_3)_2CuLi$	H^+	96%	4%		
$(CH_3CuCN)Li$	H^+	72%	21%		
$(Ph-Cu-Ph)Li$	H^+	100%			
$(Ph-Cu-CN)Li$	H^+	100%			
$(CH_3)_2CuLi$	1) CH_3I 2) H^+	66%	14%		20%
$(CH_3)_2CuLi$	1) O_2 2) H^+	10%	15%	22%	55%

La proportion de produit de condensation dissymétrique est faible: elle varie de 0% lorsqu'on fait réagir $(Ph-Cu-Ph)Li$, à 21% lorsqu'on fait réagir $(CH_3CuCN)Li$.

Le produit principal est le camphre dans chaque cas.

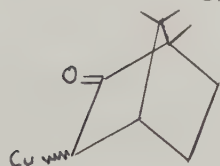
Lorsqu'on fait réagir CH_3I en grand excès sur le milieu réactionnel avant hydrolyse, il y a formation de méthyl-camphre 9, on a donc dans le milieu réactionnel des espèces telles que :



, on obtient également du bicamphyle 11.

Par oxydation, on obtient du méthyl-camphre 9, de 1'hydroxy camphre 10 du bicamphyle et il reste du camphre 8.

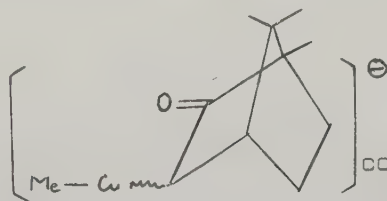
On aurait donc, dans le milieu réactionnel du camphyl-3-cuivre



, précipité, peu oxydable, qui par hydrolyse en milieu acide

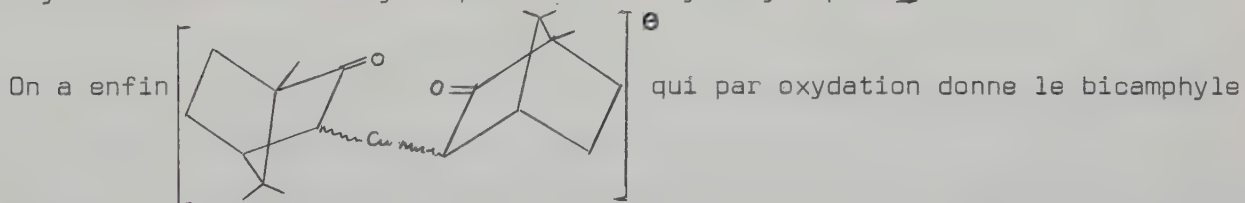
donne du camphre 8

On a également



complexe soluble, qui par

oxydation donne du méthylcamphre 9 et de 1'hydroxycamphre 10.



3-3' 11 et 1'hydroxy-3-camphre 10, et par réaction sur l'iodure de méthyle donne du bicamphyle 3-3' 11.

Structure des produits obtenus.

a - Camphre 8

Le camphre 8 a été identifié par son temps de réaction en CPV, le spectre infra-rouge, le pouvoir rotatoire et la RMN lorsque le produit obtenu est pur.

Méthyl camphre 9.

Dans le cas de réactions de méthyl-cuprites, on obtient, par chromatographie sur silice, ayant un temps de rétention légèrement supérieur à celui du camphre, ce produit est toujours souillé d'un peu de bromo-camphre 7 n'ayant pas réagi. On a en IR une bande à 1745cm^{-1} . On peut supposer qu'il s'agit de méthyl-3-camphre. La mesure du pouvoir rotatoire indique que l'on aurait un mélange de méthyl-3 endo et exo en proportion égale.

b - Biscamphyle-3,3' 11

Dans la chromatographie du brut provenant de l'oxydation du milieu réactionnel, on élue après le méthyl-camphre et le camphre, un composé assez abondant (55% du brut de la réaction) qui n'apparaît pas en CPV aux températures auxquelles on a opéré (200°), ce qui indique qu'il a une faible tension de vapeur et permet de supposer qu'il s'agit d'un dimère.

Le spectre IR montre qu'il s'agit d'une cyclopentanone (1750cm^{-1}) et on ne note pas d'autres groupements fonctionnels.

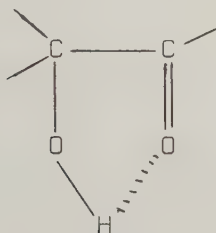
Le spectre UV donne un maximum à 290nm ce qui confirme la présence d'un carbonyle.

L'analyse correspond à une formule brute $(\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O})_n$, ceci est compatible avec un produit de dimérisation, qui en UV aurait un coefficient d'extinction molaire de 120, soit 60 par chromophore >C=O .

La RMN ne permet pas d'attribuer une stéréochimie au dimère.

c - Hydroxy-3-camphre 10

On élué enfin un produit plus polaire dont le spectre IR montre qu'il s'agit d'un α cétole: la fonction OH vibre à 3590cm^{-1} et à 3450cm^{-1} , ce qui indique qu'on a un OH lié par liaison hydrogène.



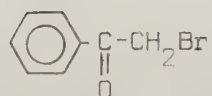
Le carbonyle vibre à 1750cm^{-1} ce qui indique qu'il s'agit d'une cyclopentanone.

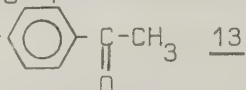
Le spectre RMN de ce produit montre qu'il s'agit, en fait, d'un mélange des hydroxy-3-camphres exo et endo en proportions sensiblement égales.

On a en effet :-1 doublet (correspondant à un proton) à 4,10 millionièmes ($J \approx 5\text{Hz}$) ce qui est caractéristique d'un proton exo.
- 1 singulet élargi (correspondant à un proton) à 3,62 millionièmes, caractéristique de l'hydroxy-3-camphre exo (94).

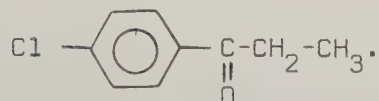
Ces deux cétoles ne sont séparés ni en CPV, ni en chromatographie sur silice et dans la littérature on indique que l'étude de mélanges de ces cétoles se fait par RMN (94).

Réaction sur le bromure de p-chlorophényle 12.

Le diméthyl cuprite de lithium réagit sur Cl -  Br

comme sur le bromocamphre. Dans ce cas, la CPV et la chromatographie sur silice nous a permis de mettre en évidence un produit unique Cl -  13

à l'exclusion de tout autre produit de substitution de Br par CH₃ :



La p-chloroacétophénone a été caractérisée par son spectre de RMN.

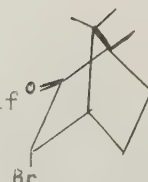
2H à 7,86 millionnièmes		doublet J=9Hz
2H à 7,40	"	doublet J=9Hz
3H à 2,50	"	singulet.

Conclusions.

L'étude de la réaction sur les α-bromocétones nous a montré que cette réaction était rapide, ainsi que le laissait prévoir la faible basicité de l'anion énolate.

Cette faible basicité de l'anion énolate entraîne la formation de composés  , par échange halogène-métal entre la bromocétone et le complexe organo-cuivreux.

Bien qu'on soit parti d'un bromo camphre optiquement actif



il n'a pas été possible d'étudier la stéréochimie de la réaction. La présence de 2 cétoles lors de l'oxydation peut provenir d'une équilibration ultérieure lors de l'hydrolyse en milieu acide fort.

Enfin, on constate que le chlore du bromure de p-chlorophénacyle utilisé, n'est pas substitué malgré la présence d'un groupement activant

- C - en para, ce qui peut s'expliquer soit par la totale inertie des chloru-

res aromatiques, soit par la désactivation du groupement-C- dans un composé



CHAPITRE IV

Mécanismes de réaction

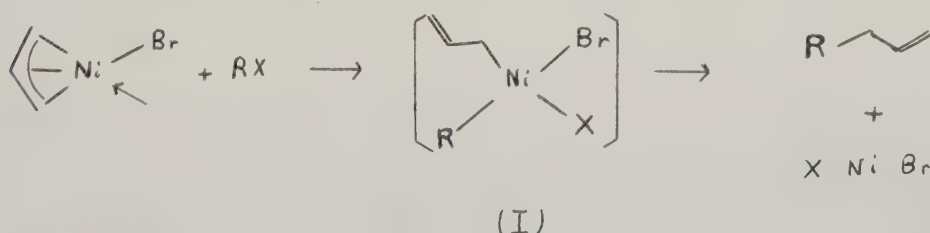
de complexes de métaux de transition sur les halogénures.

Mécanismes de réaction de complexes de métaux de transition sur les halogénures.

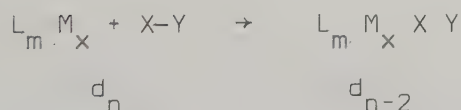
a - Rappels : additions oxydatives de complexes de métaux d_8 et d_{10} .

D'autres complexes que ceux de Cu(I) permettent d'alcoyler les halogénures.

Ainsi le bromure de π -allyl nickel(II) (95).



On sait également que de nombreux complexes de métaux de transition d_8 et d_{10} additionnent des molécules X-Y.

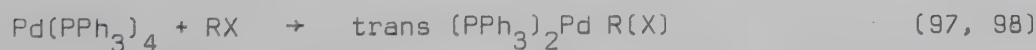


Le degré d'oxydation du métal augmente donc de 2 unités, on appelle cette réaction: addition oxydative.

(I) serait donc un complexe d_6 :Ni(IV)

Complexes de métaux d_{10}

Il s'agit surtout de complexes de $\text{Ni}^{(0)}$, $\text{Pd}^{(0)}$ et $\text{Pt}^{(0)}$.

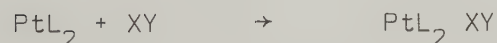
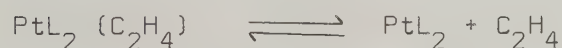


Le produit primaire de la réaction serait cis, mais on isole le dérivé trans plus stable.

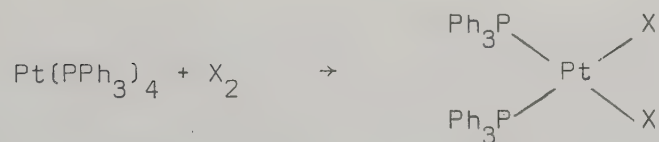
Dans le cas de complexes de Pt(o), on a une réaction très rapide.



Dans ce cas une étude cinétique permet de proposer le mécanisme suivant (101) :



On a d'autre part, montré que l'addition d'halogènes à $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ conduit aux dérivés cis (102) :



Le dérivé cis s'isomérisé en trans par irradiation à 366nm.

Complexes de métaux d₈

Parmi les complexes de métaux de transition qui réagissent sur les halogénures, les plus réactifs sont les complexes de Co(I), composés sur le modèle de la vitamine B₁₂.

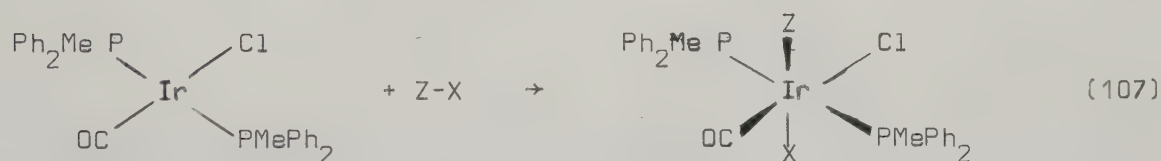
Ces complexes sont les nucléophiles les plus puissants qu'on connaisse (103, 104, 105).

La réaction se fait avec inversion de configuration au niveau du carbone $\text{C} - \text{X}$ (106).

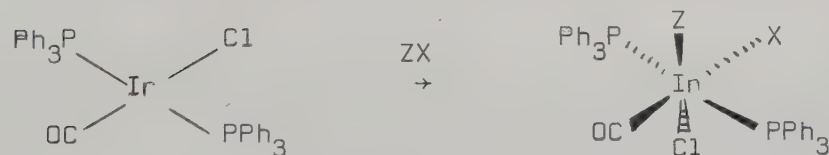


Les réactions d'addition oxydative sur les complexes d_8 plans carrés sont nombreuses, elles ont permis l'étude de la stéréochimie de la réaction.

Certaines réactions donnent le produit d'addition trans :



D'autres réactions fournissent le produit cis.



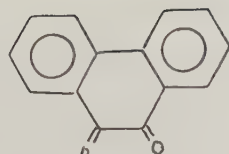
$\text{ZX} = \text{H}_2$ (108, 109)

$\text{CH}_2=\text{CH}_2$ (108)

O_2 (110)

$\text{H}-\text{Cl}$, $\text{H}-\text{Br}$, HI , H_2S (111)

$\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ (112)

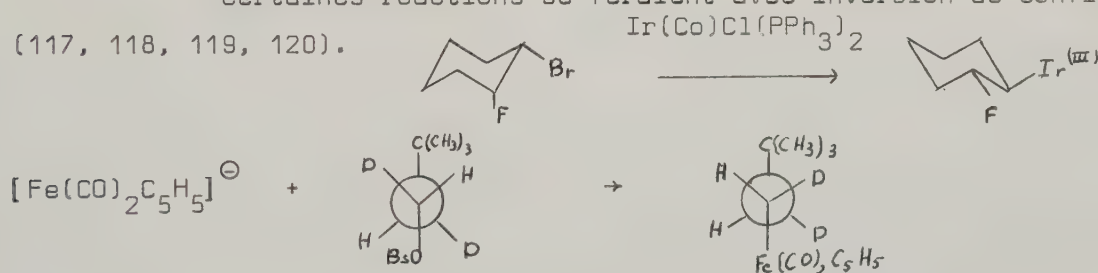


(114)

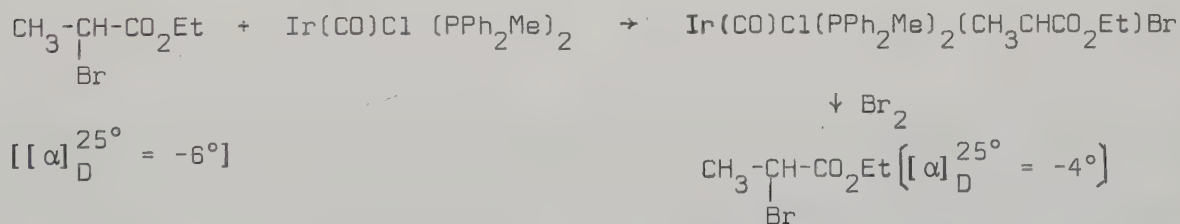
Ar S-H (115, 116)

Sur les halogénures d'alcoyles optiquement actifs, une étude de la stéréochimie peut être faite.

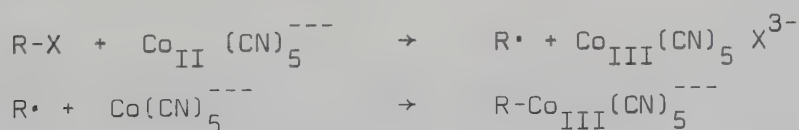
Certaines réactions se feraient avec inversion de configuration (117, 118, 119, 120).



D'autres se feraient avec rétention (121).



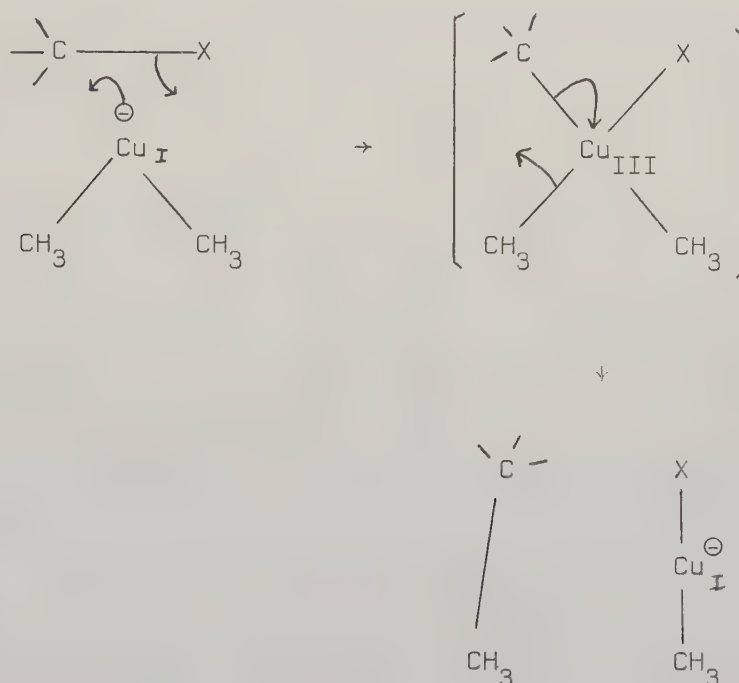
On a montré que certaines réactions de complexes de métaux de transition se faisaient par un mécanisme radicalaire (122) :



Mais il s'agit dans ce cas de complexes possédant un seul électron célibataire, alors que les complexes de métaux d_8 et d_{10} possèdent un doublet.

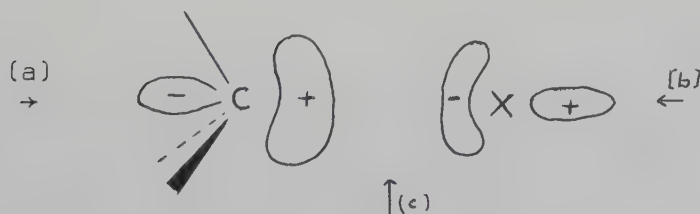
b - Mécanisme de la réaction des complexes cuivreux.

LEVISALLES (123) propose pour les réactions de dérivés du cuivre (I), l'insertion de L-Cu-L' dans la liaison C-X.



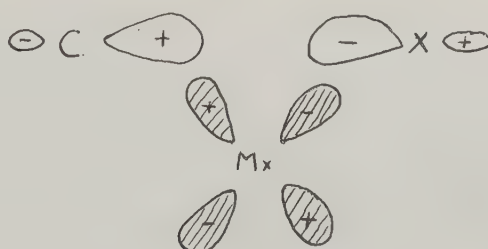
Le complexe plan carré donnerait, par migration cis, les produits de la réaction.

Dans la réaction de nucléophiles sur une liaison C-X, SALEM considère 3 sites d'attaques possibles (124).



Dans une réaction S_N2 normale, le nucléophile $Y^\ominus$ a une orbitale σ sp_3 occupée de haute énergie; le meilleur recouvrement possible entre cette orbitale occupée et l'orbitale antiliante vacante σ^* de la liaison C-X a lieu lors de l'attaque suivant (a).

Par contre, dans le cas où le nucléophile possède une paire d'électrons de plus haute énergie dans une orbitale de type dx_y , dx^2-y^2 , dx_z ou dy_z , le meilleur recouvrement se fait pour une attaque suivant (c).

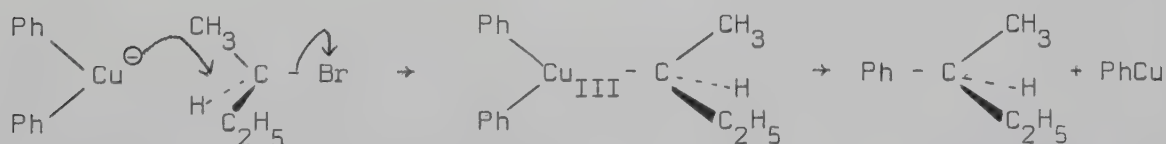


L'attaque suivant (b) se ferait lors de l'arrachement d'un halogène positif.

Les réactions de complexes de métaux d_8 se font souvent avec inversion de configuration, d'autre part, les réactions de ces complexes sont, en général, plus rapides que celle des nucléophiles habituels X^- , Br^- , I^- , etc...

Ces résultats s'expliquent en admettant que la paire d'électrons de plus haute énergie se trouve dans une orbitale dz^2 , qui possède la symétrie σ et attaque donc suivant (a).

WHITESIDES (41) a montré que Ph_2CuLi réagissait sur le bromo-2-butane avec inversion de configuration, il propose le mécanisme suivant :

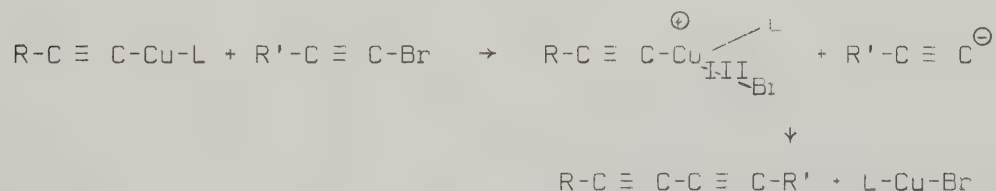


Par contre COREY a montré que la réaction de Me_2CuLi sur les bromo-cyclohexanes se faisait avec racémisation partielle (29).

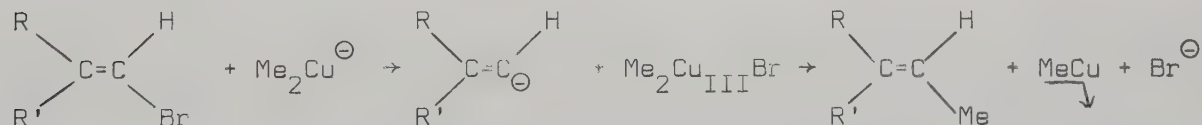
De plus, une réaction de substitution nucléophile du type SN_2 habituel, ne se fait ni sur les bromoacétyléniques, ni sur les bromures vinyliques, ni sur l'iodobenzène.

Enfin, la réaction SN_2 avec inversion de configuration ne peut se faire dans le cas du bromo-1-adamantane; or, on constate que Me_2CuLi donne du méthyl-1-adamantane, par contre Ph_2CuLi laisse le bromo-1-adamantane inchangé.

Les réactions sur les bromoacétyléniques peuvent s'expliquer par arrachement d'un halogène positif (125).



Un tel mécanisme est également possible dans le cas des bromures vinyliques, il fait en effet apparaître un anion vinyle qui ne s'isomérisé pas et conduit à une réaction avec rétention de configuration.



On a vu que la structure électronique de $\text{M}_2\text{Cu}^\ominus$ pouvait différer de celle de $\text{Ph}_2\text{Cu}^\ominus$. Le premier posséderait une orbitale dégénérée (dxz , dyz) occupée de plus haute énergie, alors que le second aurait une orbitale de symétrie σ ou Π occupée de plus haute énergie.

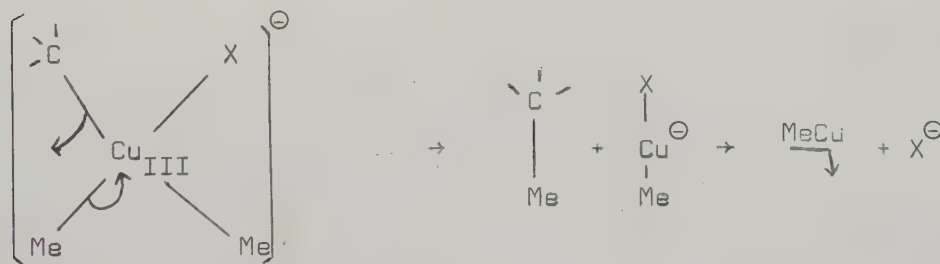
$\text{Ph}_2\text{Cu}^\ominus$ attaquerait donc les halogénures l'alcoyles comme dans une $\text{S}_\text{N}2$, habituelle (inversion de configuration).

Alors que



On obtient dans les deux cas un complexe plan carré de Cu^{III} , qu'on ne peut isoler contrairement aux complexes homologues de Au^{III} .

Le complexe de Cu^{III} , par migration cis ou par un mécanisme inverse de l'addition oxydative, donne le produit de réaction.

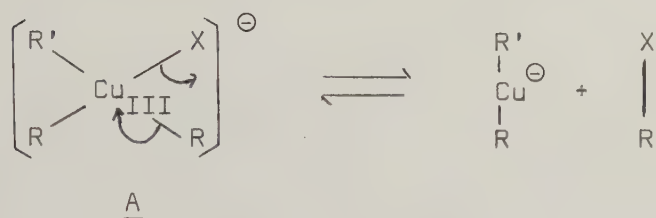


Un tel mécanisme permet donc d'expliquer les réactions de doublement dissymétrique.

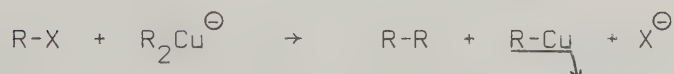
Notre étude a surtout porté sur les réactions secondaires que l'on observe avec beaucoup d'halogénures.

Un intermédiaire plan carré de Cu^{III} permet d'expliquer ces réactions. En effet, dans ce complexe, on peut envisager 4 migrations cis différentes.

Echange halogène-métal. Une autre migration cis conduit à :



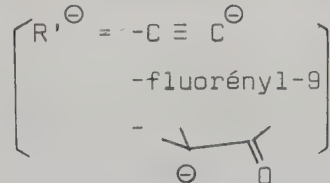
R-X formé ainsi peut réagir par addition oxydative sur le nouveau complexe R'-Cu[⊖]-R formé et surtout sur le complexe cuivreux de départ qui est en concentration beaucoup plus importante (on opère toujours avec 5 équivalents R₂Cu[⊖] pour R'-X).



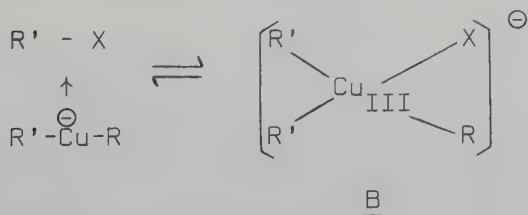
Le nouveau complexe cuivreux R'-Cu[⊖]-R donne par hydrolyse R'H et R-H.
Par oxydation, il donne R'-R.

Ainsi, WHITESIDES (41) a noté que le rendement en produit de doublement R'-R était plus important quand on oxydait le mélange réactionnel avant hydrolyse.

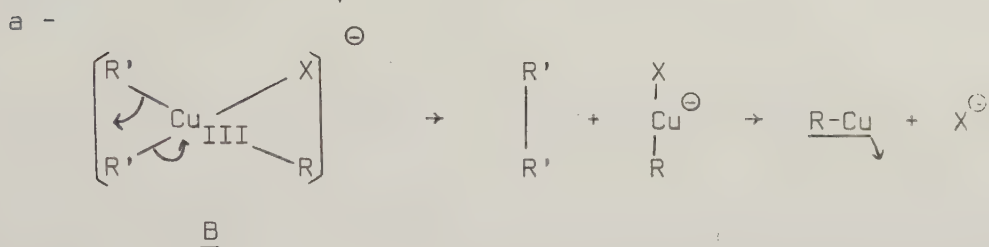
Un tel complexe R'-Cu[⊖]-R se formerait d'autant mieux que R'[⊖] est moins basique.



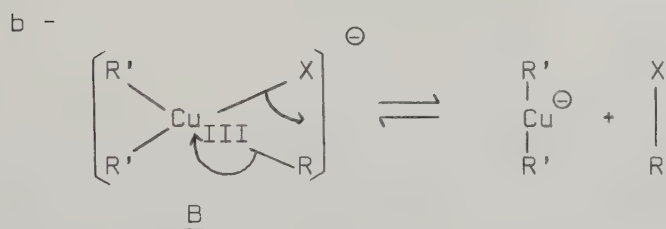
R'-Cu[⊖]-R peut réagir sur une autre molécule R'-X pour donner



Ce nouveau complexe peut évoluer de deux façons différentes.



Cette réaction explique la formation de bisfluorényle et de diacétylénique - $\text{C} \equiv \text{C}-\text{C} \equiv \text{C}$ - lors de la réaction des complexes cuivreux sur les bromo-9-fluorène et bromo-acétyléniques, ainsi que celle de biphenyle dans la réaction de $(\text{CH}_3)(\text{CuCN})^\ominus$ sur $\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$.



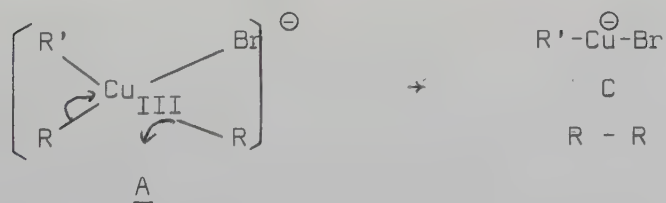
$\text{R}-\text{X}$ réagit sur $\text{R}_2\text{Cu}^\ominus$ pour donner $\text{R}-\text{R}$

$\text{R}'-\text{Cu}^\ominus-\text{R}'$ par hydrolyse donne $2\text{R}'-\text{H}$

Par réaction sur $\text{R}''-\text{X}$, il donne $\text{R}'-\text{R}''$.

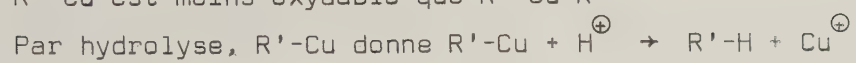
Par oxydation avant hydrolyse, il donne $\text{R}'-\text{R}'$ et $\text{R}'-\text{OH}$.

Le complexe A peut également donner lieu à la précipitation de l'organo-cuivreux correspondant à $\text{R}'-\text{Br}$.



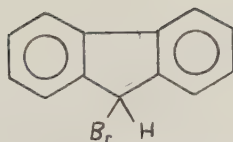


$R'-Cu$ est moins oxydable que $R'-\overset{\ominus}{Cu}-R'$



On a donc le schéma suivant de l'évolution possible de A :

Quand $R'-X =$



On a formation de l'intermédiaire B qui conduit à $R'-R'$, produit principal, tandis que A donne $R'-R$ et $R'H$, on observe en effet de petites quantités de Me-9-fluorène et de fluorène.

Quand $R'-X = -C \equiv C-Br$

On observe à la fois :

- le doublement dissymétrique provenant de A,
- la formation d'acétylénique vrai provenant de A ou de B,
- le doublement symétrique provenant de B.

Quand $R'-X =$



et

$R=Me$

On a les résultats suivants :

- par hydrolyse simple, on a la cétone et un peu de méthyl-cétone



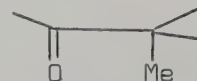
- par addition d'iodure de méthyle, on observe la cétone et la méthyl-

cétone en proportion plus importante que précédemment,

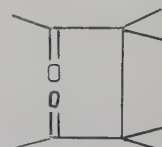
- par oxydation puis hydrolyse on observe un peu de cétone



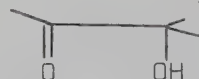
de la méthyl-cétone



le produit de doublement



les alcools.



On a donc dans le milieu réactionnel avant hydrolyse :

$R'-R$ en quantité peu importante

$R'-Cu$ qui s'oxyde difficilement et qui par hydrolyse ultérieure donne $R'-H$

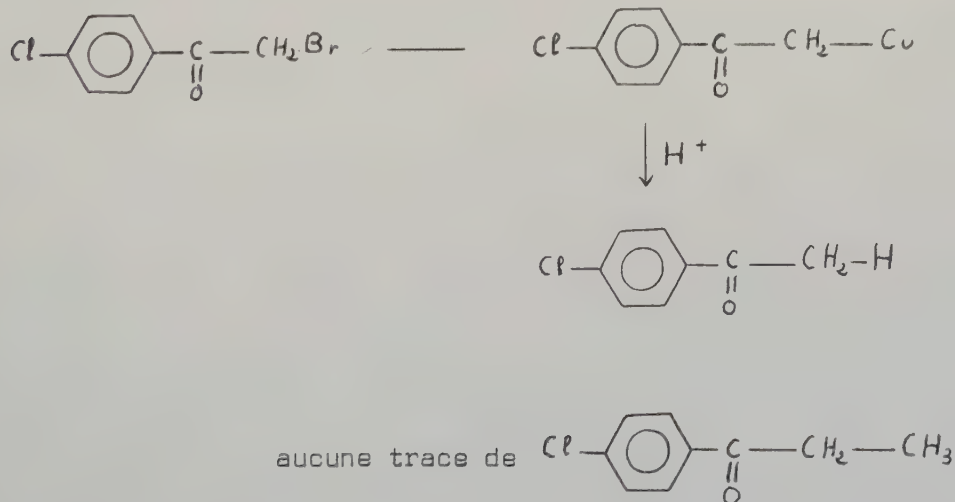
$R'-Cu-R'$ qui par hydrolyse donne $R'-H$ et par oxydation donne $R'-R$ et $R'OH$

et par réaction sur $CH_3I \rightarrow R'-CH_3$.

$R'-Cu-R'$ qui par hydrolyse donne $R'-H$, par réaction sur MeI donne $R'Me$, par oxydation donne $R'-R'$ et $R'-OH$.

La faible proportion de méthyl-cétone lors de l'hydrolyse peut s'expliquer également par une légère oxydation du milieu réactionnel. En effet, ces solutions sont très sensibles à l'oxygène et il convient de faire l'hydrolyse du mélange, sous azote, lorsqu'on veut comparer les produits de réaction après hydrolyse simple aux produits obtenus après oxydation suivie d'hydrolyse.

WHITESIDES n'excluait pas la possibilité du doublement oxydatif $R'-Cu-R \rightarrow R'-R$, même lorsque toutes les précautions semblent être prises. La reproductibilité des résultats peut donc parfois laisser à désirer. Ainsi, alors que la réaction de Me_2CuLi sur le bromo-camphre conduit à une faible quantité de méthyl-camphre, on n'a pas observé de produit de doublement dissymétrique lors de la réaction sur un bromure de phénacyle.



Influence des substituants dans l'évolution des complexes plans carrés de Cu_{III} .

On connaît des dérivés de Cu_{III} stables, malheureusement, dans le cas des alcoyl cuivre III, on n'a pu isoler les complexes; en effet, Cu_{III} est peu polarisable et on peut donc le classer dans les classes de métaux durs. Seules des bases dures peuvent le stabiliser, e.g. IO_6^{5-} , TeO_6^{4-} .

Dans le cas présent les ligandes de Cu_{III} sont des ligandes polarisables donc mous : R^- , Ph^- , Br^- , I^- , CN^- .

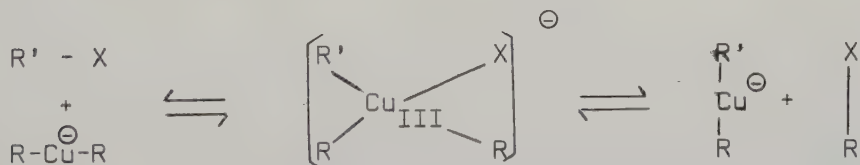
Ces ligandes stabilisent donc les complexes de Cu_{I} ; on aura donc l'évolution :



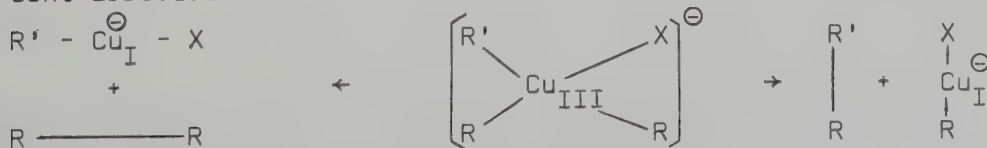
On a vu qu'un complexe plan carré de Cu_{III} pouvait évoluer dans quatre directions différentes suivant les migrations cis envisagées.

Ce complexe contient au moins un halogène et deux substituants alcoyles ou ayles.

Les migrations cis conduisant à la formation d'un halogénure R-X sont réversibles.

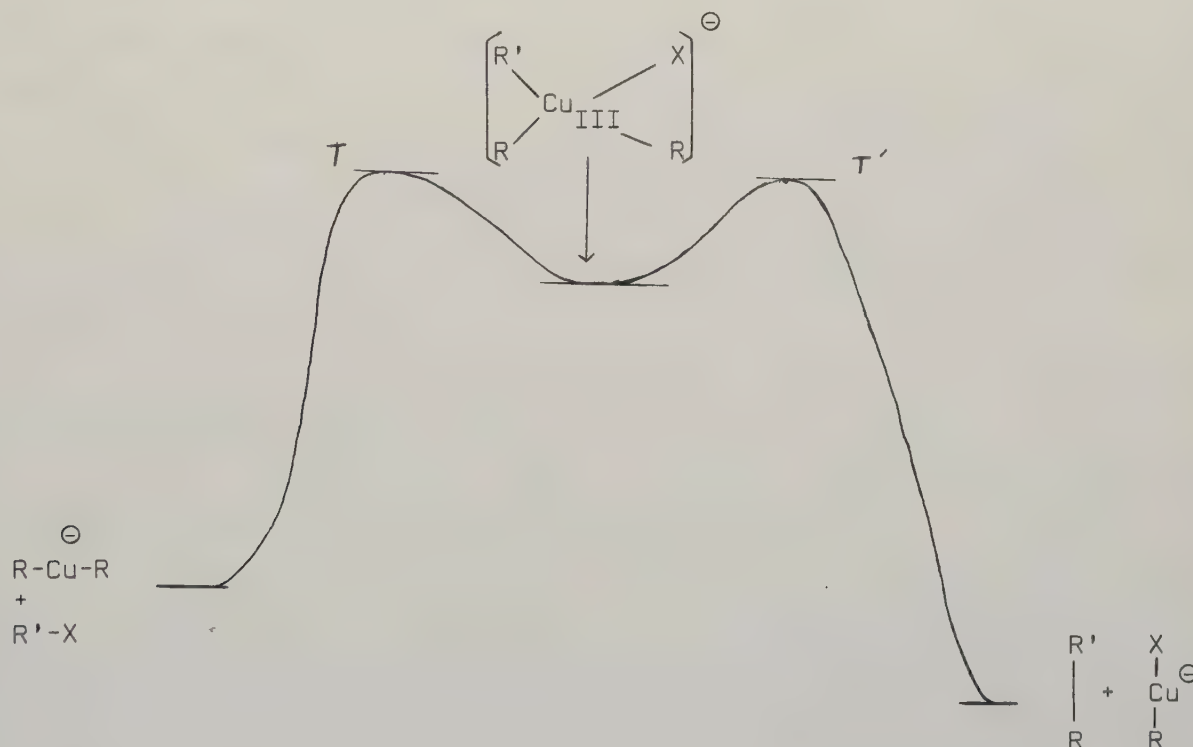


Les migrations cis conduisant à la formation de liaisons C-C sont irréversibles



Dans l'évolution d'un complexe plan carré qui conduit à l'échange halogène-métal, on a une réaction réversible, la nature des produits obtenus est alors déterminée par la stabilité des complexes cuivreux obtenus. En particulier un complexe $R'-Cu^{\ominus}-R$ sera d'autant plus stable que $R'^{\ominus}$ est peu basique, la liaison $R'-Cu$ ayant une polarité $\delta^{\ominus} R' - \delta^{\oplus} Cu$. Cette évolution a donc lieu dans le cas des bromofluorènes, des bromoacétyléniques et α -bromocétones.

Par contre, lors d'une réaction irréversible : formation de liaison C-C, on a le profil énergétique suivant :

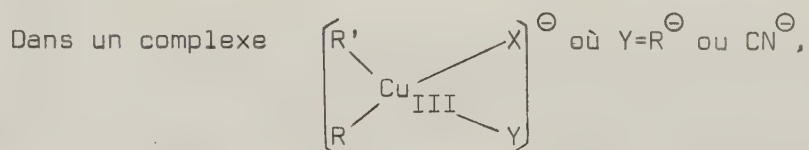


La décomposition est très exothermique, l'état de transition T' ressemble donc plutôt au complexe intermédiaire de Cu_{III} .

Dans ce complexe, la migration cis consiste à libérer un ligande qui par la suite vient sur le ligande voisin.

La labilité du ligande qui migre est surtout déterminée par le ligande situé en position trans.

$X^{\ominus} = Br^{\ominus}$ est le ligande ayant l'effet trans σ et Π le plus faible, c'est donc $R'^{\ominus}$ qui migre.

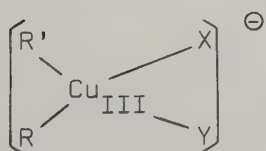


l'aptitude migratrice de $R'^{\ominus}$ sera plus élevée si $Y = CN^{\ominus}$.

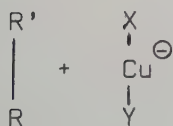
On constate en effet, dans le cas des α -bromocétone, que l'on obtient plus de méthyl cétone lorsque le réactif cuivreux est $(CH_3CuCN)^{\ominus}$. Par contre, quand R et $Y = Ph^{\ominus}$, on n'observe pas de phényl cétone, alors que $CH_3^{\ominus}$ et $C_6H_5^{\ominus}$ ont en effet trans comparable, dans les substitutions de ligandes sur les complexes plans carrés, $CH_3^{\ominus} \gg C_6H_5^{\ominus}$. On aurait donc la séquence $CN^{\ominus} \gg CH_3^{\ominus} \gg C_6H_5^{\ominus}$, ce qui traduit les résultats expérimentaux.

Dans le cas où $R'^{\ominus}$ est l'anion acétylénique, il est difficile de déterminer quel groupement a l'effet trans le plus important.

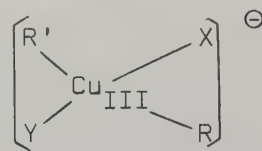
Lorsqu'on fait réagir un complexe dissymétrique $R-Cu-Y$ sur un halogénure, on peut obtenir deux intermédiaires de Cu_{III} .



↓



et



↓

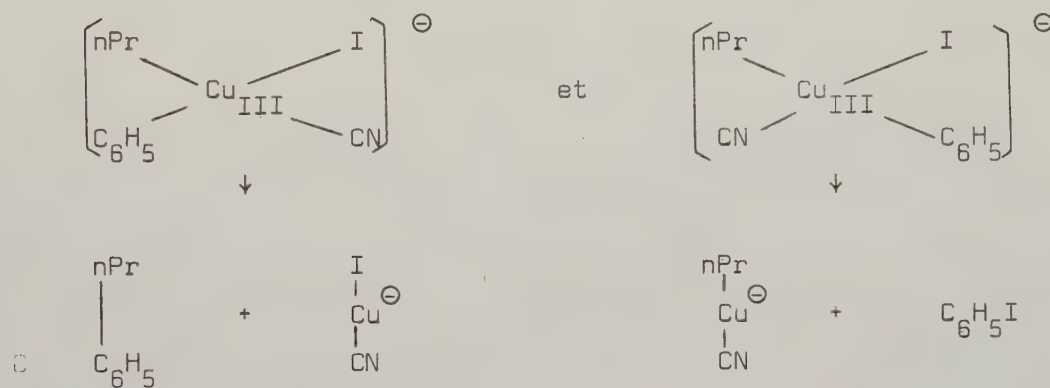


Pour $R=CH_3$ et $Y=C_6H_5$, on observe effectivement les deux produits $R'-R$ et $R'-Y$.
 Pour $R=Ph$ ou CH_3 et $Y=CN$, on observe parfois la formation de traces de $R'CN$
 et RCN , il ne se forme pas non plus de $R'-\overset{\overset{O}{||}}{C}-R$ ou $R-\overset{\overset{O}{||}}{C}-R$, qui pourraient provenir

de l'attaque de $R-\overset{\ominus}{Cu}-Y$ sur $R'-CN$ ou $R-CN$, alors que Ph_2CuLi réagit sur $PhCN$ pour donner de la benzophénone.

Il se pourrait cependant que le nitrile formé, qui complexe fortement les sels cuivreux, reste en phase aqueuse lors de l'extraction des produits de réaction.

On a également vu que la réaction de $(C_6H_5CuCN)Li$ sur l'iodopropane donnait du biphényle en plus du phénylpropane.



C_6H_5I réagit sur $(C_6H_5CuCN)Li$ pour donner du biphényle.

CONCLUSION

Cette étude nous a permis de proposer un mécanisme de la réaction de complexes d'organo-cuivreux sur les halogénures.

Cependant, elle ne permet pas d'isoler les intermédiaires réactionnels et il n'a pas été possible de déterminer la stéréochimie de la réaction du diméthyl-cuprite de lithium sur les halogénures secondaires.

Par ailleurs, nous avons préparé un nouveau complexe "ate" $(R-Cu-CN)Li$ et comparé ses réactions aux réactions analogues des complexes symétriques R_2CuLi .

PARTIE EXPERIMENTALE

Partie expérimentale.

Indications générales.

Les points de fusion ont été pris au microscope de Reichert.

Les spectres UV ont été enregistrés soit sur un spectrophotomètre Beckman DK 2A soit sur un Beckman DB.

Les spectres IR ont été enregistrés sur un spectrophotomètre IR 10.

Les spectres de RMN sur un Varian A60 et un JEOL H 60.

Les pouvoirs rotatoires ont été mesurés avec un polarimètre Perkin-Elmer 141, en solution dans le chloroforme, la concentration est exprimée en grammes pour 100ml de solution.

Les fréquences en IR sont données en cm^{-1} .

Les longueurs d'onde UV sont données en nanomètres, le coefficient d'extinction molaire est noté entre parenthèses.

Les positions des signaux en RMN sont données en millionièmes par rapport au tétraméthylsilane utilisé comme référence interne.

Les constantes de couplage sont exprimées en Hertz.

Les microanalyses ont été effectuées par le Service de Microanalyse de la Faculté des Sciences de Paris (M. DORME).

Les bruts de réaction sont identifiés par CPV sur colonne SE 30 GIRDEL 75.

Les proportions sont calculées par triangulation.

La chromatographie en phase liquide est faite sur silice Merck (0,05-0,20mm).

MODE OPERATOIRE.

Préparation de complexes cuivreux.

On utilise de la verrerie séchée à l'étuve à 135°.

Méthyl-lithium.

L'iodure de méthyle commercial est lavé avec une solution de thio-sulfate de sodium séché sur sulfate de sodium puis distillé à l'obscurité sur anhydride phosphorique.

Le lithium commercial en fil (Merck) est martelé puis lavé à l'éther anhydre.

On met du lithium (5,7g) dans de l'éther anhydre (250ml), puis on rajoute de l'iodure de méthyle (57g) dans de l'éther anhydre (50ml) goutte à goutte en 2 heures, en maintenant un léger reflux.

On laisse reposer le mélange où subsiste un excès de lithium. On prélève 2ml de solution de méthyl lithium, qu'on hydrolyse par une solution titrée d'acide sulfurique N/10 (30ml). On dose l'acide sulfurique en excès par de la soude N/20.

On obtient ainsi une solution 1,1N de méthyl-lithium qu'on conserve sous N_2 .

Le dosage acidimétrique de la solution de méthyl-lithium est suffisamment précis.

Le phényl-lithium est préparé de la même manière à partir de bromobenzène. On obtient dans ce cas des solutions légèrement colorées en rouge par le radical anion biphényle.

Lorsqu'on veut mettre en évidence la formation de biphényle dans les réactions de complexes du phényl-cuivre, comme la solution initiale de biphényle brut contient du biphényle, on ajoute une quantité connue de para ditertio-butyle benzène qui est utilisé en CPV comme étalon interne.

Diméthyl cuprite de lithium (Me_2CuLi).

L'iodure cuivreux utilisé (Prolabo) est lavé à l'éther et stocké à l'étuve (135°).

A une suspension de CuI (5,2g) dans de l'éther anhydre (15ml), refroidi à 0° sous azote, on ajoute une solution de méthyl-lithium 1,1N (50ml) prélevée à l'aide d'une seringue. On observe au début la formation d'un précipité jaune de méthyl-cuivre, qui se redissout à la fin de l'addition.

La solution est maintenue sous agitation pendant 30 minutes avant l'addition de l'halogénure.

Diphényl cuprite de lithium Ph_2CuLi .

Le mode opératoire utilisé est le même.

Méthyl-cyano cuprite de lithium (MeCuCN)Li.

Le cyanure cuivreux utilisé est séché à l'étuve.

A une suspension de CuCN (4,9g) dans de l'éther anhydre (15ml), refroidi à 0° et sous atmosphère d'azote, on ajoute une solution de méthyl-lithium 1,1N (50ml) prélevée à l'aide d'une seringue.

On observe la formation d'un précipité jaune à la surface du cyanure cuivreux, la dissolution du précipité est lente. L'addition de méthyl-lithium se fait lentement en 30 minutes. On obtient ainsi une solution claire, correspondant à la stoechiométrie ($\text{CuCN}, \text{CH}_3\text{Li}$).

Phényl-cyano cuprite de lithium (Ph-CuCN)Li.

On prépare de la même façon la solution de (Ph-Cu-CN)Li.

Réaction des complexes cuivreux sur les halogénures.

Après la préparation des complexes cuivreux, on les laisse sous agitation pendant 30 minutes pour éliminer toutes traces d'oxydant dans le milieu, on sait en effet que les complexes (R-Cu-R)Li sont très oxydables.

On ajoute ensuite à la solution de complexe cuivreux l'halogénure en solution dans de l'éther anhydre.

On utilise en général 5 équivalents de (R-Cu-X)Li par mole d'halogénure.

Hydrolyse du mélange réactionnel.

En général, on hydrolyse le mélange réactionnel en le versant sur une solution saturée en NH_4Cl .

Cependant, dans le cas où la comparaison des réactions simples et réaction avec oxydation ultérieure est faite, on hydrolyse le mélange réactionnel en ajoutant une solution d'acide chlorhydrique 6N sous azote.

On hydrolyse de même le mélange réactionnel que l'on a oxydé.

On extrait le mélange à l'éther, en général 3 fois, on lave à l'eau, puis à une solution saturée de NaCl. L'éther est évaporé sous vide lorsque les produits de la réaction ne sont pas volatils sinon on le distille à l'aide d'une colonne à garnissage.

Néanmoins, dans la plupart des cas, il est impossible de conserver le benzène et le toluène qui se forment dans les réactions étant données les faibles quantités de ces produits.

Produits de départ.

La plupart des halogénures de départ sont commerciaux, ils sont purifiés avant usage par distillation et leur pureté est vérifiée par CPV.

Le bromo-1-adamantane nous a été fourni par C. AGAMI et provient de la bromation de l'adamantane.

Le bromo-3-camphre nous a été fourni par M. CHAUVIN, il provient de la bromation du camphre droit $[\alpha]_D^{20} = 43,4^\circ$, on obtient le bromo-camphre endo $F=77^\circ$ $[\alpha]_D^{23} = 136^\circ$

Litt. : $F=76-77^\circ$ $[\alpha]_D = 117^\circ$ (Benzène) (126).

Bromo-1-phényl-2 acétylène.

On prépare une solution d'hypobromite de sodium en versant du brome (11ml) dans un mélange glace (100g)-NaOH 10N (50ml). Lorsqu'on obtient une solution claire, on ajoute du phénylacétylène (20,4g). On laisse sous agitation magnétique pendant 12 heures. Le bromoacétylénique se sépare. On l'extraît et on évapore à froid sous vide le solvant et le phénylacétylène.

Bromo-9-fluorène 1.

Une solution de fluorène (20g) dans CCl_4 (100ml) est irradiée à 350nm, dans un appareil Rayonet, la solution est parcourue par un léger courant d'azote. On ajoute goutte à goutte en deux heures une solution de brome (19,5g) dans CCl_4 (60ml). On observe un dégagement de HBr.

On évapore le solvant à sec, puis on recristallise dans de l'éthanol (150ml); on obtient le bromo-9-fluorène en aiguille (23g) 80%.

$F = 103^\circ$.

Réaction de $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \equiv \text{C}-\text{Cu} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$ sur le bromo-9-fluorène 1

A une solution de bromo-9-fluorène (4,9g) et de méthyl-3 butyne-1-ol-3 (1,7g) dans un mélange éthanol (25ml)-pyridine (5ml) on ajoute de l'iodure cuivré (0,420g), on laisse la solution obtenue sous azote pendant 48 heures à température ambiante.

Après extraction les produits sont chromatographiés sur silice (100g).

On élue d'abord avec un mélange éther de pétrole-benzène (90/10) un produit rouge (20mg) qui fond à 185° 4.

Puis un mélange de ce produit et d'un produit plus polaire (1,5g).

Puis un produit blanc identique à celui obtenu dans le mélange précédent (1g) F = 236°.

Le produit rouge est du bisfluorénylidène : Litt. F = 188-190° 4 (127).

Le produit blanc plus polaire est le bisfluorényle 3 : Litt. F = 240° (128).

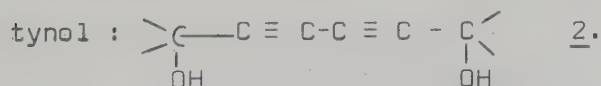
RMN : 1H à 4,75 singulet

8H entre 6,8 et 7,7.

On élue ensuite un alcool au mélange éther de pétrole-éther (70-30).

F = 132°

Le produit est identique à celui obtenu par oxydation de GLASER du méthyl-butyne-1-ol :



Réaction de Me_2CuLi sur le bromo-9-fluorène 1.

A une suspension de CuI (1,8g) dans de l'éther anhydre (20ml), on ajoute à froid (0°) sous azote, une solution de méthyl-lithium 0,64N (32ml). On refroidit la solution à -76° (mélange carboglace - acétone) puis on ajoute une solution de bromo-9-fluorène 1 (2,35g) dans de l'éther anhydre (35ml).

Il se forme un précipité jaune et on observe un dégagement gazeux. On observe au cours de l'évolution de la réaction la disparition progressive du précipité jaune et du dégagement gazeux.

On suit cette réaction en chromatographie sur couche mince. On observe la formation de bisfluorényle 3 et de fluorène, le rapport fluorène-bisfluorényle diminue au cours de l'avancement de la réaction.

La disparition du bromofluorène n'est pas instantanée.

On extrait la réaction au bout de 6 heures à -76° , puis 12 heures à température ambiante.

La chromatographie du brut de réaction sur silice (100g) élue d'abord un mélange de produits peu polaires (à l'éther de pétrole pur) (80mg). Ce mélange est inséparable et ne fond pas à température fixe. En chromatographie en phase vapeur, on identifie dans ce mélange le fluorène et le méthyl-9-fluorène en proportions sensiblement égales. On élue ensuite (au mélange éther de pétrole-benzène 90/10) le bisfluorényle 3 identique à celui obtenu précédemment.

Réaction de Me-Cu CN Li sur le bromo-9-fluorène 1.

A une suspension de CuCN (2,16g soit 0,0243ml) dans de l'éther anhydre (10ml) refroidie à 0° sous azote, on ajoute une solution de méthyl-lithium 0,81N (30ml) lentement en 20 minutes. On observe la dissolution lente de CuCN et on obtient une solution claire.

On ajoute après 30 minutes d'agitation une solution de bromo-9-fluorène 1 (1g) dans de l'éther anhydre (70ml).

On extrait et on chromatographie le brut de réaction sur de la silice (50g) comme précédemment.

On élue à l'éther de pétrole pur un mélange (30mg) de fluorène et de méthyl-fluorène (identifiés par CPV).

Puis le mélange éther de pétrole-benzène (90/10) élue le bisfluorényle 3 (600mg) identique aux produits obtenus dans les autres réactions.

Réaction de Ph_2CuLi sur le bromophénylacétylène.

Ph_2CuLi est préparé comme indiqué plus haut.

On part ainsi de CuI (2,5g) et du phényl-lithium 0,88N (30ml)

A la solution obtenue on ajoute $\text{Ph-C}\equiv\text{C-Br}$ (1,26g) dans l'éther anhydre (5ml).

On observe une réaction vive au point où tombe la solution de bromo-acétylénique dans la solution de diphényl cuprite. Il se forme localement un précipité jaune qui se dissout assez rapidement.

On hydrolyse 1 heure après la fin de la réaction par une solution d' HCl 11N.

On identifie les produits suivants en CPV colonne SE 30.

Benzène provenant de l'hydrolyse de Ph_2CuLi .

Phénylacétylène 21% par rapport à $\text{Ph-C}\equiv\text{C-Br}$ de départ.

Biphényle 12%

Tolane $\text{Ph-C}\equiv\text{C-Ph}$ 21%

Diphényl-diacétylène 58%

Le mode opératoire utilisé dans les réactions du bromophénylacétylène sur d'autres complexes organo-cuivreux est identique au précédent.

Réactions sur le bromo-1-adamantane.

A une solution de diméthyl cuprite de lithium préparée à partir de CuI (3,8g) et de méthyle-lithium (0,04mole) dans de l'éther (90ml), on ajoute une solution de bromo-1-adamantane (1g) dans de l'éther anhydre (10ml).

On porte la solution au reflux pendant 48 heures .

Après hydrolyse, on analyse le mélange en CPV.

On obtient ainsi: adamantane 5%

Me-1-adamantane 45%

Br-1-adamantane 50%.

Les autres réactions de complexes cuivreux se font de façon identique.

Réactions sur les halogénures d'alcoyles ou d'aryles.

Le mode opératoire utilisé est identique au mode opératoire proposé au début. Les produits sont identifiés par CPV (colonne SE 30). Les proportions de produits sont déterminées par triangulation.

Réactions de complexes cuivreux sur le bromo-camphre 7.

Réaction de (MeCuCN)Li.

A une suspension de CuCN (2,7g) dans de l'éther anhydre (7ml) on ajoute une solution de méthyl-lithium 0,94N (33ml).

On laisse reposer 3 heures, on note une pyrolyse du complexe formé (dépôt de Cu métal sur les parois du ballon).

On ajoute ensuite le bromo-camphre 7 (3g) dans de l'éther anhydre (10ml). L'ébullition est vive lors de l'addition. Contrairement à l'addition de Me₂CuLi, il ne se forme pas de précipité jaune.

On hydrolyse après 1 heure de réaction.

Le brut de réaction (1,9g) donne en CPV:

Bromo-camphre 7 7%

Méthyl-camphre 9 21%

Camphre 8 72%

La chromatographie sur silice permet d'éluer successivement les produits suivants :

le bromo-camphre 7 200mg (Ether de pétrole-éther 92:8)

le méthyl-camphre 9 350mg

Il se présente sous forme d'une huile qui se solidifie vers 10°.

IR : 1745

$[\alpha]_D^{20} = +47,4^\circ$ c=0,53 CHCl₃

Litt. (129) (+)Me-3-camphre endo F=38-39°

$[\alpha]_D^{20} = +29,0^\circ$ c=10 Ethanol

+ Me-3-camphre exo F=51,5-52°

$[\alpha]_D^{20} = 69,2^\circ$ c=10 Ethanol.

Le camphre 8 (1,30g)

F=177°

$[\alpha]_{20}^D = 43,7^\circ$ c=1,04 CHCl₃

(+) camphre droit $[\alpha]_{20}^D = 43,3^\circ$ c=1,09 CHCl₃

Réaction de (CH₃)₂CuLi sur le bromo-camphre 7

Hydrolyse du milieu réactionnel

Au mélange réactionnel préparé à partir de CuI (9g), MeLi (100ml) on ajoute le bromo-camphre 7 (4,62g). On hydrolyse sous azote après 30mn de réaction.

On analyse en CPV	<u>Camphre 8</u>	96%
	<u>Me-Camphre 9</u>	4%

Addition de CH₃I au milieu réactionnel.

Au mélange réactionnel préparé comme ci-dessus à partir de CuI (4,5g), méthyl-lithium (50ml) puis bromo-camphre 7 (2,31g), qu'on laisse réagir pendant 30mn, on ajoute de l'iodure de méthyle (6,28ml, soit 14g ou 0,1 mole). On hydrolyse le milieu réactionnel après 3 heures de réaction par HCl 6N (10ml).

Le brut de la réaction (1,5g) est chromatographié sur silice (60g). Le mélange éther de pétrole-éther (92:8) élue successivement :

- le méthyl-camphre 9 (200mg) dont le spectre IR est identique à celui du méthyl-camphre obtenu précédemment.
- le camphre 8 (980mg).

Puis on élue au mélange éther de pétrole-éther (84:16) le bicamphyle 3-3'.
Ce produit n'apparaît pas en CPV.

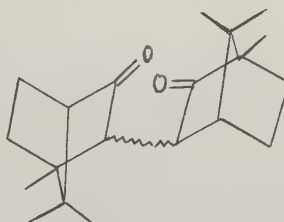
IR : 1750 aucun autre groupe fonctionnel

On lui attribue la formule suivante : $C_{20}H_{30}O_2$

Analyse Calc. C 79,42 H 10,00

Tr. C 79,61 H 10,14

On aurait donc un dimère 11



UV (Ethanol) $\lambda_{max} = 289nm$ ($\epsilon=128$) ($c=10^{-2}$)

La valeur élevée de ce coefficient d'extinction molaire s'explique si on a un dimère ($\epsilon=64$ par chromophore).

F=148,5-149,5 (recr: éthanol à 70%)

$[\alpha]_D^{23} = 124^\circ$ ($c=1,27$) ($CHCl_3$)

DC ($c=6,24 \cdot 10^{-3}$) : 0(350); +4,14(289) max $\Gamma=38$; 0(245).

Oxydation du milieu réactionnel.

On prépare un milieu réactionnel identique au précédent.

Au bout de 30mn de réaction, on agite le mélange sous atmosphère d'oxygène pendant une heure. Puis on hydrolyse par une solution d'HCl 6N (15ml).

En CPV, on note la présence de camphre 8, de méthyl-camphre 9 et d'hydroxy-camphre 10 en proportions relatives respectives (2-3-5).

La chromatographie sur silice (100g) du brut (1,4g) élue successivement un mélange (250mg) de camphre 8 et de méthyl-camphre 9 (éther de pétrole-éther 92-8).

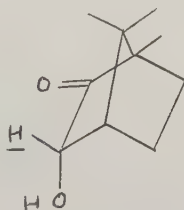
Puis le mélange éther de pétrole-éther (85-15) élue le biscamphyle-3,3' 11 (0,9g) identique au produit obtenu ci-dessus : F=148-150°.

Le mélange éther de pétrole-éther (80:20) élue ensuite un produit plus polaire (250mg).

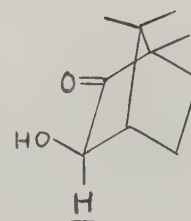
IR (CCl_4) : bandes à 3590 et bande élargie à 3450.
bande à 1750.

RMN (CCl_4) : 1H à 4,10, doublet, $J \approx 5\text{Hz}$

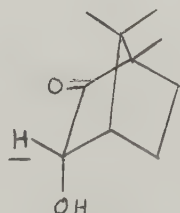
provenant de



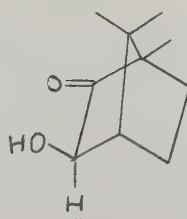
1H à 3,62, singlet élargi provenant de



Litt. (94) RMN (CH_3OH) :



à 4,21 doublet



à 3,71

On aurait donc un mélange sensiblement équimoléculaire des 2 cétoles.

Le produit ne donne pas de point de fusion fixe.

Il s'agit d'un mélange d'hydroxy-camphres 10.

Réaction de $(\text{CH}_3)_2\text{CuLi}$ sur le bromure de p-chlorophénacyle.

$\text{Cl} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\text{Br}$ provient de la bromation de la p-chloro acétophénone.

A une solution de Me_2CuLi préparé à partir de CuI (3,1g) et MeLi 0,95N (34ml), on ajoute le bromure de p-chlorophényle (0,6g) dans de l'éther anhydre (5ml).

Il apparaît un précipité jaune; on hydrolyse par HCl 6N (10ml) après une demi-heure de réaction.

Par chromatographie en phase vapeur on ne détecte qu'un seul produit. On le filtre sur silice (25g). On élue ainsi la p-chloro acétophénone (300mg) qu'on identifie par son spectre de RMN (CCl_4).

2H à 7,86 doublet (J=9Hz)

2H à 7,40 doublet (J=9Hz)

3H à 2,50 singulet.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - W. CHODKIEWICZ, Ann. Chim., 1957, p.819.
- 2 - J. BURDON, P.L. COE, C.R. MARSH et J.C. TATLOW, Chem. Comm., 1967, p.1259.
- 3 - C.S.L. BAKER, Ph. D. LANDOR et S.R. LANDOR, J. chem. Soc., 1965, 4659.
- 4 - J. COLONGE et R. FALCOTET, Bull. Soc. Chim., 1957, p.1166.
- 5 - P. KURTZ, Ann., 1962, 658, 6.
- 6 - A. SEVIN, Bull. Soc. Chim., 1964, p.441.
- 7 - A. SEVIN, W. CHODKIEWICZ et P. CADIOT, Tetrahedron Letters, 1965, p.1953.
- 8 - M. BOURGAIN et J.F. NORMANT, Bull. Soc. Chim., 1969, p.2477.
- 9 - R.D. STEPHENS et C.E. CASTRO, J. Org. Chem., 1963, 28, 2163.
- 10 - R.D. STEPHENS et C.E. CASTRO, J. Org. Chem., 1963, 28, 3313.
- 11 - C.E. CASTRO, E.J. GAUGHAN et D.C. OWSLEY, J. Org. Chem., 1966, 31, 4071.
- 12 - A.M. MALTE et C.E. CASTRO, J. amer. chem. Soc., 1967, 89, 6770.
- 13 - C.E. CASTRO, R. HAVLIN, V.R. HONWAD, A. MALTE et S. MOJE, J. amer. chem. Soc., 1969, 91, 6464.
- 14 - R.E. ATKINSON, R.F. CURTIS et G.T. PHILLIPS, Chem. and Ind., 1964, p.2101.
- 15 - R.E. ATKINSON, R.F. CURTIS, D.M. JONES et J.A. TAYLOR, Chem. Comm., 1967, p.718.
- 16 - R.E. ATKINSON, R.F. CURTIS et J.A. TAYLOR, J. Chem. Soc., (C), 1967, p.578.
- 17 - R.E. ATKINSON, R.F. CURTIS et G.T. PHILLIPS, J. Chem. Soc., (C), 1967, p. 2011.
- 18 - R.E. ATKINSON, R.F. CURTIS, D.M. JONES et J.A. TAYLOR, J. Chem. Soc., (C), 1969, p.2173.
- 19 - M.D. RAUSCH, A. SIEGEL et L.P. KLEMMAN, J. Org. Chem., 1966, 31, 2203.
- 20 - A.M. SLADKOV et I.R. GOL'DING, Zhur. Org. Khim., 1967, 3, 1338.

- 21 - J.F. NORMANT et M. BOURGAIN, Tetrahedron Letters, 1970, p.2659.
- 22 - K. GAMP, S.W. MOJE, C.E. CASTRO, J. amer. chem. Soc., 1967, 89, 6770.
- 23 - H. GILMAN et J.M. STRALEY, Rec. Trav. Chim., Pays-Bas, 1936, 55, 821.
- 24 - H. GILMAN, R.G. JONES et L.A. WOODS, J. Org. Chem., 1952, 17, 1630.
- 25 - J.P. BARBE, Thèse, Nancy, 1969.
- 26 - H.O. HOUSE, W.L. RESPESS et G.M. WHITESIDES, J. Org. Chem., 1966, 31, 3128.
- 27 - H.O. HOUSE, et W.F. FISHER, J. Org. Chem., 1968, 33, 949.
- 28 - N.T. LUONG-THI et H. RIVIERE, C.R. Acad. Sciences, 1968, 267C, 776.
- 29 - E.J. COREY et G.H. POSNER, J. amer. chem. Soc., 1967, 89, 3911.
- 30 - E.J. COREY, J.A. KATZENELLENBOGEN et G.H. POSNER, J. amer. chem. Soc., 1967, 89, 4245.
- 31 - G.M. WHITESIDES, W.F. FISHER, J. SAN FILIPPO, R.W. BASHE et H.O. HOUSE, J. amer. chem. Soc., 1969, 91, 4871.
- 32 - P. RONA et P. CRABBE, J. amer. chem. Soc., 1968, 90, 4733.
- 33 - P. RONA, L. TOKES, J. TREMBLE et P. CRABBE, Chem. Comm., 1969, p.43.
- 34 - R.J. ANDERSON, C.A. HENRICK et J.B. SIDDALL, J. amer. chem. Soc., 1970, 92, 735.
- 35 - P. WILBURHEN, D.M. WIELAND et C.R. JOHNSON, J. amer. chem. Soc., 1970, 92, 3813.
- 36 - C. JALLABERT, N.T. LUONG-THI et H. RIVIERE, Bull. Soc. Chim., 1970, p.797.
- 37 - J.E. DUBOIS et M. BOUSSU, Tetrahedron Letters, 1970, p.2523.
- 38 - G.H. POSNER et C.E. WHITTEN, Tetrahedron Letters, 1970, p.4647.
- 39 - J.E. DUBOIS et C. LION, C.R. Acad. Sciences, 1971, 272C, 1377.
- 40 - J.E. DUBOIS, M. BOUSSU et C. LION, Tetrahedron Letters, 1971, p.829.
- 41 - E.J. COREY et G.H. POSNER, J. amer. chem. Soc., 1968, 90, 5615.
- 42 - M. NILSSON et R. WAHREN, J. Organometallic Chem., 1969, 16, 515.
- 43 - A.T. WORM et J.H. BREWSTER, J. Org. Chem., 1970, 35, 1715.

- 44 - J.E. DUBOIS, C. LION et C. MOULINEAU, Tetrahedron Letters, 1971, p.177.
- 45 - O.P. VIG, J.C. KAPUR et S.D. SHERMA, J. Indian Chem. Soc., 1968, 45, 734.
- 46 - G.M. WHITESIDES, J. SAN FILIPPO, C.P. CASEY et E.J. PANER, J. amer. chem. Soc., 1967, 89, 5302.
- 47 - G.M. WHITESIDES, et C.P. CASEY, J. amer. chem. Soc., 1966, 88, 4541.
- 48 - G.M. WHITESIDES, C.P. CASEY et J.K. KRIEGER, J. amer. chem. Soc., 1971, 93, 1379.
- 49 - G.M. WHITESIDES, E.R. STREDRONSKY, C.P. CASEY et J. SAN FILIPPO, J. amer. chem. Soc., 1970, 92, 1426.
- 50 - G.M. WHITESIDES, J. SAN FILIPPO, E.R. STREDRONSKY et C.P. CASEY, J. amer. chem. Soc., 1969, 91, 6542.
- 51 - F. ULLMANN et J.BIELECKI, Ber., 1901, 34, 2174.
- 52 - P.E. FANTA, Chem. Rev., 1964, 64, 613.
- 53 - A.H. LEWIN et Th. COHEN, Tetrahedron Letters, 1965, p.4531.
- 54 - M. NILSSON, Tetrahedron Letters, 1966, p.679.
- 55 - M. NILSSON et O. WENNERSTRØM, Tetrahedron Letters, 1968, p.3307.
- 56 - M. NILSSON et O. WENNERSTRØM, Acta Chem. Scand., 1970, 24, 482.
- 57 - M. NILSSON, R. WAHREN et O. WENNERSTRØM, Tetrahedron Letters, 1970, p.4583.
- 58 - H. NORMANT, Bull. Soc. Chim., 1957, p.728.
- 59 - V.D. PARKER, L.H. PRETTE, R.M. SALINGER et C.R. NOLLER, J. amer. chem. Soc., 1964, 86, 1110 et 1112.
- 60 - D. BROWN, J.C. CRAIG, N.H. DYSON et J.W. WESTLEY, J. chem. Soc., (C), 1966, p. 89.
- 61 - H. WEINGARTEN, J. Org. Chem., 1964, 29, 977.
- 62 - H. WEINGARTEN, J. Org. Chem., 1964, 29, 3624.
- 63 - A.L. WILLIAMS, R.E. KINNEY et R.F. BRIDGER, J. Org. Chem., 1967, 32, 2501.
- 64 - R.G.R. BACON et H.A.O. HILL, J. chem. Soc., 1964, p.1097.
- 65 - M. SATO, T. ITO, I. MOTOYAMA, K. WATANABE et K. KATA, Bull. Chem. Soc., Japan, 1969, 42, 1970.

- 66 - H. GUILLEMARD, *Ann.Chim.*, 1908, 14, 311.
- 67 - M.S. NEWMAN et H. BODEN, *J. Org. Chem.*, 1961, 26, 2525.
- 68 - H.O. HOUSE et W.F. FISHER, *J. Org. Chem.*, 1969, 34, 3626.
- 69 - D.K. BLACK, S.R. LANDOR, A.N. PATEL et P.F. WHITER, *Tetrahedron Letters*, 1963, p.483.
- 70 - S.R. LANDOR, A.N. PATEL, P.F. WHITER et P.M. GREAVES, *J. chem. Soc.*, (C), 1966, p.1223.
- 71 - Y. PASTERNAK et G. PEIFFER, *C.R. Acad. Sciences*, 1964, 259, 1142.
- 72 - P.M. GREAVES, S.R. LANDOR et D.R. LAWS, *J. chem. Soc.*, (C), 1968, p.291.
- 73 - R.G. PEARSON et R.L. DILLON, *J. amer. chem. Soc.*, 1953, 75, 2439.
- 74 - D.J. CRAM, *Fundamentals of Carbanion Chemistry*, Academic Press New-York, 1965, p.19.
- 75 - J.H. VAN DEN HENDE et W.C. BAIRD, *J. amer. chem. Soc.*, 1963, 85, 1009.
- 76 - F.G. MANN, D. PURDIE et A.F. WELLS, *J. chem. Soc.*, 1936, p.1503.
- 77 - S.E. MANAHAN, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 1967, 3, 383.
- 78 - P.W.R. CORFIELD et H.M.M. SHEARER, *Acta Crystallographia*, 1963, 16, A71.
- 79 - K.A. LEVISON et P.G. PERKINS, *Disc. Faraday Soc.*, 1969, 47, 183.
- 80 - P.H. LEWIS et R.E. RUNDLE, *J. chem. Phys.*, 1953, 21, 986.
- 81 - F.A. COTTON et G. WILKINSON, *Advanced Inorganic Chemistry*, Interscience London, 1966, p.895.
- 82 - L.E. ORGEL, *J. chem. Soc.*, 1958, p.4186.
- 83 - N.T. LUONG-THI et H. RIVIERE, *Tetrahedron Letters*, 1970, p.1583.
- 84 - A.B.P. LEVER, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Elsevier Amsterdam, 1968, p.203.
- 85 - R. KRISHNAMURTHY et W.B. SCHAAP, *J. Chem. Educ.*, 1969, 46, 799.
- 86 - J.R. PERUMAREDDI, A.D. LIEHR et A.W. ADAMSON, *J. amer. chem. Soc.*, 1963, 85, 249.

- 87 - J.C. WARF, J. Inorg. Nucl. Chem., 1966, 28, 1031.
- 88 - E.M. SHUSTOROVICH et M.E. PYATKINA cité dans F.A. COTTON, Applications de la théorie des groupes à la chimie, Dunod, Paris, 1968, p.174 et p.177.
- 89 - L.E. ORGEL, Chimie des métaux de transition, Dunod, Paris, 1964, p.188 à 195.
- 90 - C.A. COULSON, Valence, Oxford University Press, 1961, p.298 à 302.
- 91 - A. KORCZYNSKI, G. KARLOWSKA et L. KIERZER, Bull. Soc. Chim., 1927, 41, 65.
- 92 - P.T. LANDSBURY et J.D. SIDLER, Chem. Comm., 1965, p.373.
- 93 - P.E. APPLEQUIST et L. KAPLAN, J. amer. chem. Soc., 1965, 87, 2194.
- 94 - C. COULOMBEAU et A. RASSAT, Bull. Soc. Chim., 1971, p.505.
- 95 - E.J. COREY et M.F. SEMMELHACK, J. amer. chem. Soc., 1967, 89, 2755.
- 96 - D.R. FAHEY, J. amer. chem. Soc., 1970, 92, 402.
- 97 - P. FITTON et J.E. Mc KEON, Chem. Comm., 1968, p.4.
- 98 - P. FITTON, M.P. JOHNSON et ~~J.E.~~ Mc KEON, Chem. Comm., 1968, p.6.
- 99 - C.D. COOK et G.S. JAUHAL, Canad. J. Chem., 1967, 45, 301.
- 100 - J.P. BIRK, J. HALPERN et A.L. PICKARD, Inorg. Chem., 1968, 7, 2672.
- 101 - J.P. BIRK, J. HALPERN et A.L. PICKARD, J. amer. chem. Soc., 1968, 90, 4491.
- 102 - S.H. MARTIN et P. HAAKE, Chem. Comm., 1970, p.202.
- 103 - G.N. SCHRAUZER, E. DEUTSCH et R.J. WINDGASSEN, J. amer. chem. Soc., 1968, 90, 2441.
- 104 - G.N. SCHRAUZER, Accounts Chem. Research, 1968, 1, 97.
- 105 - G.N. SCHRAUZER et E. DEUTSCH, J. amer. chem. Soc., 1969, 91, 3341.
- 106 - F.R. JENSEN, V. MADAN et D.H. BUCHANAM, J. amer. chem. Soc., 1970, 92, 1474.
- 107 - J.P. COLLMAN et C.T. SEARS, Inorg. Chem., 1968, 7, 27.
- 108 - L. VASKA et R.E. RHODES, J. amer. chem. Soc., 1965, 87, 4590.
- 109 - P.B. CHOCK et J. HALPERN, J. amer. chem. Soc., 1966, 88, 3511.
- 110 - S.J. LAPLACA et J.A. IBERS, J. amer. chem. Soc., 1965, 87, 2581.
- 111 - L. VASKA, J. amer. chem. Soc., 1966, 88, 5325.
- 112 - J.P. COLLMAN et J.W. KANG, J. amer. chem. Soc., 1967, 89, 844.

- 113 - A.J. DEEMING et B.L. SHAW, J. chem. Soc., (A), 1969, p.1562
- 114 - J.S. VALENTINE et D. VALENTINE, J. amer. chem. Soc., 1970, 92, 5.
- 115 - C.V. SENOFF, Canad. J. Chem., 1970, 48, 2444.
- 116 - M.H.B. STIDDARD et R.E. TOWNSEND, J. chem. Soc., (A), 1970, p.2719.
- 117 - J.A. LABINGER, R.J. BRAUS, D. DOLPHIN et J.A. OSBORN, Chem. Comm., 1970, p. 612.
- 118 - R.W. JOHNSON et R.G. PEARSON, Chem. Comm., 1970, p.986.
- 119 - G.M. WHITESIDES et D.J. BOSCHETTO, J. amer. chem. Soc., 1969, 91, 4313.
- 120 - G.M. WHITESIDES et D.J. BOSCHETTO, J. amer. chem. Soc., 1971, 93, 1529.
- 121 - R.G. PEARSON et W.R. MUIR, J. amer. chem. Soc., 1970, 90, 5519.
- 122 - J. HALPERN et J.P. MAHER, J. amer. chem. Soc., 1965, 87, 5361.
- 123 - J. LEVISALLES, Conférence, Journées de Chimie organique, Paris, 22 mars 1968.
- 124 - A. SALEM, Chemistry in Britain, 1969, 5, 449.
- 125 - A. FUJII, J.I. DICKSTEIN et S.I. MILLER, Tetrahedron Letters, 1970, p.3435.
- 126 - J.L. SIMONSEN, The Terpenes, Vol. II, University Press, Cambridge, 1957, p.401.
- 127 - R.C. FUSON et H.O. PORTER, J. amer. chem. Soc., 1948, 70, 896.
- 128 - D. LAVIE et E.D. BERGMANN, Bull. Soc. Chim., 1951, 18, 280.
- 129 - E. AVELA, Ann. Acad. Sci. Fennicae, Ser. A II, 1956, 77, 52 et 84.

Académie de Paris
Université de Paris VI
11, quai Saint-Bernard
PARIS 5ème

Service de la Scolarité
Bureau des Enseignements du 3ème Cycle

Tél. 336-25-25 et 325-12-21

PERMIS D'IMPRIMER

Doctorat :

Thèse de : docteur-ingénieur

Nom : HAMON

Prénoms : Louis

né le 30 septembre 1944 à Taule

Dép^t : Finistère.

1ère thèse : "Réaction des complexes organo-cuivreux sur les halogénures".

2ème thèse (Propositions faites par l'Université) :

Vu et Approuvé
PARIS, le 21 juillet 1971
Le Président
de l'Université de Paris VI

HERPIN.

